

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THIAGO CORRÊA DE FREITAS

ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS DE
RELEVÂNCIA BIOLÓGICA: FASE GASOSA, MICROSSOLVATAÇÃO E
FASE CONDENSADA

CURITIBA

2012

THIAGO CORRÊA DE FREITAS

ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS DE
RELEVÂNCIA BIOLÓGICA: FASE GASOSA, MICROSSOLVATAÇÃO E
FASE CONDENSADA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física
do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do
Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega

CURITIBA

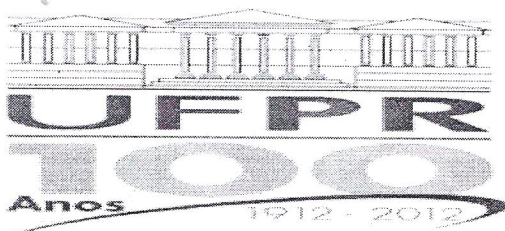
2012

F866 Freitas, Thiago Corrêa de
Espalhamento de elétrons por moléculas de relevância biológica:
fase gasosa, microssolvatação e fase condensada. – Curitiba, 2012.
145 f.: il., tabs., grafs.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega
Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de
Ciências Exatas, Curso de Pós-Graduação em Física.
Inclui Bibliografia.

1. Espalhamento (Física). 2. Elétrons - Espalhamento.
3. Biomoléculas. 4. Método Schwinger Multicanal. 5. Ressonância.
I. Bettega, Márcio Henrique. II. Título. III. Universidade Federal do
Paraná.

CDD 539.758



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418

E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado do aluno THIAGO CORRÊA DE FREITAS, consideram aprovado a redação final da tese, cujo título é: ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS DE RELEVÂNCIA BIOLÓGICA: FASE GASOSA, MICROSSOLVATAÇÃO E FASE CONDENSADA.

Curitiba, 03 de outubro de 2012.

Banca Examinadora

Prof. Marcio H. F. Bettega
(UFPR)

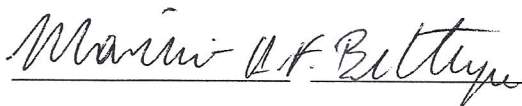
Prof^a. Kaline R. Coutinho
(IF-USP)

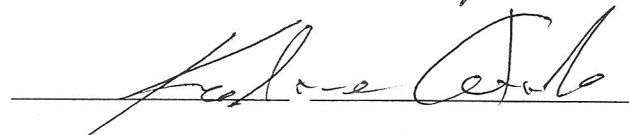
Prof. Eduardo C. Montenegro
(IF-UFRJ)

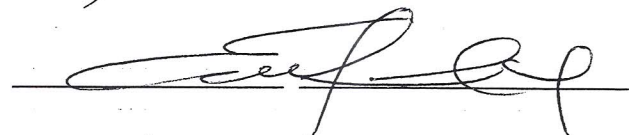
Prof. Gilberto M. Kremer
(UFPR)

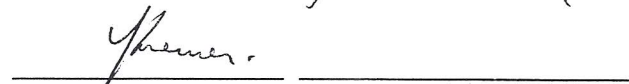
Prof. José A. de Oliveira Freire
(UFPR)

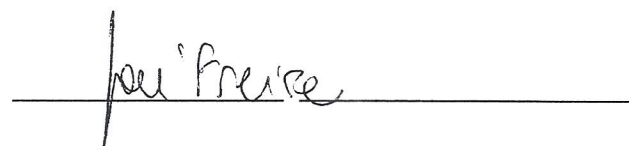
Assinatura

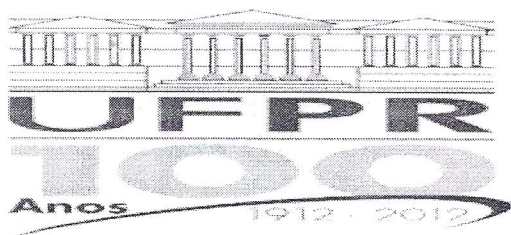












MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

DEFESA DE DOUTORADO

TÍTULO

ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS DE RELEVÂNCIA BIOLÓGICA:
FASE GASOSA, MICROSSOLVATAÇÃO E FASE CONDENSADA

ALUNO

THIAGO CORRÊA DE FREITAS

Em sessão pública iniciada às quatorze horas do dia 03 de outubro de 2012, após um seminário sob o título acima e posterior argüição, esta banca examinadora decidiu APROVAR o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora

Assinatura

Conceito

Prof. Marcio Henrique F. Bettega
(UFPR)

A

Prof. Kaline Rabelo Coutinho
(IF-USP)

A

Prof. Eduardo Chaves Montenegro
(IF-UFRJ)

A

Prof. Gilberto Medeiros Kremer
(UFPR)

A

Prof. José Arruda de Oliveira Freire
(UFPR)

A

Agradecimentos

- Ao Professor Márcio Henrique Franco Bettega pela orientação desta tese e pelos anos de convivência e aprendizado.
- Aos Professores Sylvio Roberto Accioly Canuto, Kaline Rabelo Coutinho, Marco Aurélio Pinheiro Lima, Marcio Teixeira do Nascimento Varella e Sergio d'Almeida Sanchez pelas colaborações científicas.
- Aos Professores Kaline Rabelo Coutinho, Eduardo Chaves Montenegro, Gilberto Medeiros Kremer e José Arruda de Oliveira Freire pelas sugestões feitas na defesa da tese como membros da banca avaliadora.
- Aos Professores Marlus Koehler, Rodrigo José Ochekoski Mossanek e Sergio d'Almeida Sanchez pelas sugestões feitas na pré-defesa da tese como membros da banca avaliadora.
- Ao Professor Carlos M. de Carvalho pelo suporte computacional.
- À CAPES pelo apoio financeiro no período de bolsa. À UFPR pelo apoio financeiro.
- À Coordenação do Programa de Pós-graduação em Física.
- Aos colegas do grupo de Física Atômica e Molecular, em especial à Adriana, ao Fábris e ao Diego (VS Inc.).
- Aos meus pais Elza e Luiz pelo apoio.
- À Aninha pelo apoio, carinho e paciência.
- Ao Max G. Scheffler pela paciência de ser Professor de violino de um doutorando.
- À Leticia de Sá Rocha pela amizade e conversas sobre a carreira acadêmica.
- Ao Professor Vicente Dumke pela amizade.
- Ao Rodrigo Bueno Ferreira pelas correções ortográficas.

- Aos amigos: Albary, Camila e Fábio.
- Aos colegas Professores da Luteria: Aloísio, Igor, Juarez, Leandro e Rodrigo pela amizade.
- Aos colegas Professores do SEPT-UFPR: Adriano, Christian, Dione, Giselle e Marion pela amizade.
- Aos colegas da Pós-graduação em Física, em especial ao Cleber Marchiori e ao Raphael Tromer pelas longas discussões sobre problemas de estrutura eletrônica.

Continuando a inspeção, o Sr. Tompkins descobriu velho violino poeirento, parecendo tão antigo que talvez o tivesse feito o âvo de Stradivarius.

“Toca violino?” perguntou, voltando-se para o entalhador.

“Somente melodias de raios gama,” respondeu. “É violino quântico, só podendo tocar aquelas melodias. Tive há tempos violoncelo quântico, para melodias ópticas, mas alguém o pediu emprestado e nunca mais o trouxe.”

“Está direito, toque-me uma melodia de raios gama,” pediu o Sr. Tompkins. “Ainda não ouvi qualquer uma.”

George Gamow, O incrível mundo da Física moderna.

RESUMO

Estudos recentes revelaram que a interação de elétrons de baixa energia com o DNA pode levar a processos dissociativos, como a dissociação pelo elétron aprisionado (DEA). No DNA, o DEA está associado a diversos efeitos genotóxicos, como a quebra de simples fita e dupla fita. A captura de um elétron e a formação de uma ressonância dispararam o mecanismo de dissociação. Nesta tese foram calculadas seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons pelos seguintes sistemas: complexo formaldeído-água, complexo ácido fórmico-água, dímero de ácido fórmico, dímero de formamida e complexo ácido fórmico-formamida. Moléculas como ácido fórmico (HCOOH), formaldeído (CH_2O) e formamida (HCONH_2) são sistemas de relevância biológica, pois apresentam certas semelhanças com as bases da cadeia de DNA. Por exemplo, possuem ressonâncias, ligações simples, duplas e formam ligações de hidrogênio com outras moléculas. Já a água constitui mais da metade do corpo humano. A descrição da estrutura eletrônica dos sistemas estudados foi feita através do método de Hartree-Fock. Para os cálculos de espalhamento foi utilizado o método Schwinger Multicanal com pseudopotenciais nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização. O interesse geral está em como as ressonâncias são afetadas pela microssolvatação e pelos efeitos de fase condensada. Para estudar a influência da microssolvatação nos processos de espalhamento foram realizados cálculos para os sistemas $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ e $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$ com $n=1, 2$. A presença de moléculas de água afeta significativamente a posição em energia das ressonâncias destes sistemas em relação a fase gasosa. Já os dímeros $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$, $\text{HCONH}_2 \cdots \text{HCONH}_2$ e o complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$ são protótipos de sistemas mais próximos de uma fase condensada, os quais estão ligados por duas ligações de hidrogênio. Foram observadas mudanças consideráveis nas posições em energia das ressonâncias quando feita a comparação com os monômeros que os formam. Estas mudanças podem afetar os processos de DEA.

Palavras-chave: Espalhamento de elétrons. Biomoléculas. Ressonância. Método Schwinger Multicanal.

ABSTRACT

Recent studies have shown that interactions between low-energy electrons and the DNA can start dissociative processes, as dissociative electron attachment (DEA), which is related to genotoxic effects such single- and double-strand breaks. Electron capture and the formation of a resonance trigger the dissociative mechanism. In this thesis we have carried out calculations of elastic cross sections for electron collisions with: formaldehyde-water complex, formic acid-water complex, formic acid dimer, formamide dimer, and formic acid-formamide complex. Molecules like formic acid (HCOOH), formaldehyde (CH_2O) and formamide (HCONH_2) are of biological relevance because of certain similarities with the DNA basis. For instance, there are resonances, simple and double bonds and hydrogen bonding with other molecules is possible. Water is the major compound of the human body. The electronic structure of these systems was described with the Hartree-Fock method. The scattering calculations were performed using the Schwinger multichannel method with pseudopotentials in the static-exchange and in the static-exchange plus polarization approximations. Our interest is in how the resonances are affected by microsolvation and condensed phase effects. In order to explore the effects of microsolvation in electron scattering, we performed calculations for the systems $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ and $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$ with $n=1, 2$. The results showed that the presence of water molecules can affect the position in energy of the resonances. The systems $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$, $\text{HCONH}_2 \cdots \text{HCONH}_2$ and $\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$, bonded together by two hydrogen bonds, are models for condensed phase systems. For the dimers and the complex, there are significative changes in the positions in energy of the resonances in comparison with the monomers. The observed changes may affect the DEA process.

Key words: Electron scattering. Biomolecules. Resonance. Schwinger Multichannel Method.

Lista de Figuras

1.1	Quebra de simples fita, quebra de dupla fita e perda de DNA.	2
1.2	Representação esquemática de um processo de DEA.	4
1.3	Representação da estrutura em forma de dupla hélice do DNA e seus constituintes.	5
2.1	Representação esquemática do processo de colisão.	15
2.2	Representação esquemática da geometria do problema.	16
2.3	Representação esquemática do potencial efetivo.	21
2.4	Representação esquemática das ressonâncias de forma, de caroço excitado e de Feshbach.	22
2.5	Comparação entre a função de onda radial real e a pseudofunção radial para o C.	37
2.6	Representação esquemática das rotações de Euler.	42
3.1	Estrutura geométrica das moléculas CH_2O , H_2O e complexos $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$	47

3.2	Seções de choque nas aproximações SE e SEP para a molécula H_2O	53
3.3	Seções de choque nas aproximações SE e SEP para a molécula CH_2O	55
3.4	Seção de choque diferencial SE a 90° para a molécula CH_2O	56
3.5	Seções de choque para os complexos $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ nas aproximações SE e SEP.	57
3.6	Representação gráfica dos LUMOs para a molécula CH_2O e complexos $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$	58
4.1	Estrutura geométrica do ácido fórmico, rotâmeros <i>trans</i> e <i>cis</i>	65
4.2	Estrutura geométrica dos complexos $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$	66
4.3	Estrutura geométrica dos complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$	67
4.4	Seções de choque para os complexos $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$ nas aproximações SE e SEP.	71
4.5	Representação gráfica dos LUMOs dos complexos $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$	73
4.6	Seções de choque para os complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ nas aproximações SE e SEP.	77
4.7	Representação gráfica dos LUMOs dos complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$	78
5.1	Estrutura geométrica dos dímeros $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$, $\text{HCONH}_2 \cdots \text{HCONH}_2$ e complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$	86

5.2	Seções de choque para o dímero $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$ nas aproximações SE e SEP.	90
5.3	Seções de choque para o dímero $\text{HCONH}_2 \cdots \text{HCONH}_2$ nas aproximações SE e SEP	92
5.4	Seções de choque para o complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$ nas aproximações SE e SEP.	94
5.5	Representações gráficas do primeiro MVO e do segundo MVO.	96
5.6	Representação esquemática da formação dos orbitais e ressonâncias do dímero a partir dos orbitais e ressonâncias dos monômeros.	97
5.7	Representação esquemática da formação dos orbitais e ressonâncias do complexo a partir dos orbitais e ressonâncias dos monômeros.	98

Lista de Tabelas

2.1	Tempos dos processos de espalhamento.	24
2.2	Nomes dados às funções primitivas.	33
3.1	Funções de base do tipo s , p e d para os átomos C e O.	49
3.2	Funções de base do tipo s e p para o átomo H.	50
3.3	Polarizabilidade, polarizabilidade de interação, sinal da carga líquida, energia de captura e posição da ressonância.	59
3.4	Carga líquida na molécula CH_2O	60
4.1	Funções de base do tipo s , p e d para os átomos C, O e para o centro de massa.	69
4.2	Polarizabilidade, polarizabilidade de interação, sinal da carga líquida, energia de captura e posição da ressonância.	74
4.3	Carga líquida na molécula HCOOH	75

4.4	Polarizabilidade, polarizabilidade de interação, sinal da carga líquida, energia de captura e posição da ressonância.	80
4.5	Carga líquida na molécula HCOOH.	81
5.1	Funções de base do tipo <i>s</i> , <i>p</i> e <i>d</i> para os átomos C, N e O.	88
5.2	Polarizabilidade e polarizabilidade de interação.	99
5.3	Carga líquida nas moléculas HCOOH e HCONH ₂	100
5.4	Posições em energia das ressonâncias dos dímeros, complexo e seus respectivos monômeros.	101
6.1	Unidades atômicas.	123

Sumário

1	Introdução	1
2	Descrição do Espalhamento	12
2.1	Introdução	12
2.2	A Equação de Lippmann-Schwinger	13
2.3	Sobre Ressonâncias de Forma	20
2.4	O Método Schwinger Multicanal	24
2.5	Os Pseudopotenciais	35
2.6	Aproximação Estático-Troca	38
2.7	Aproximação Estático-Troca mais Polarização	39
2.8	Mudança do Referencial	41
3	Complexo $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$	45

3.1	Introdução	45
3.2	Procedimentos Computacionais	48
3.3	Resultados e Discussão	52
3.4	Conclusões	62
4	Complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$, com $n=1, 2$	63
4.1	Introdução	63
4.2	Procedimentos Computacionais	68
4.3	Resultados e Discussão	70
4.3.1	Complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$	70
4.3.2	Complexo $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$	75
4.4	Conclusões	82
5	Dímeros $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$, $\text{HCONH}_2 \cdots \text{HCONH}_2$ e Complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$	84
5.1	Introdução	84
5.2	Procedimentos Computacionais	86
5.3	Resultados e Discussão	88
5.4	Conclusões	101

6 Conclusão	103
Bibliografia	108
Apêndice I	121
Produção Científica	131

Capítulo 1

Introdução

O estudo do espalhamento de elétrons de baixas energias (tipicamente menores que 60 eV) por moléculas possui várias aplicações em diferentes áreas do conhecimento. Antes dos primeiros trabalhos envolvendo elétrons e sistemas de relevância biológica, a principal e maior motivação para este tipo de investigação era o estudo relacionado a sistemas utilizados em plasmas frios usados na manufatura de dispositivos em microeletrônica [1]. As seções de choque para o espalhamento de elétrons são utilizadas para a modelagem destes plasmas frios, como frisado em [2, 3, 4, 5]. Nestes processos, os quais continuam sendo de interesse dada a sua aplicação tecnológica, os elétrons do contínuo interagem com as moléculas, induzindo fenômenos como: a dissociação, a formação de íons negativos, o início de reações químicas, a produção de elétrons livres, a formação de radicais, além de possuírem um importante papel em processos de *etching* e deposição química em fase de vapor (CVD, *Chemical Vapor Deposition*, do inglês).

Apesar de ainda serem de interesse tanto acadêmico quanto prático, as motivações anteriores cederam espaço para o estudo das interações de elétrons com moléculas de relevância biológica. Esta mudança foi influenciada pela descoberta por Boudaïffa *et al.* [6] de que elétrons de baixa energia, os quais são produtos secundários da incidência de radiação ionizante em tecidos biológicos, podem induzir um número significativo de

quebras de simples fita e dupla fita da cadeia de DNA, como mostrado na figura 1.1. Este fato levou inúmeros grupos de pesquisa da área de espalhamento de elétrons por moléculas [7-40] a se voltarem para o tema *moléculas de relevância biológica*. Para o espalhamento de elétrons, é importante observar a existência de ressonâncias na seção de choque; estas correspondem a formação de um sistema de $(N + 1)$ elétrons que é um íon negativo transiente com tempo de vida finito, que se manifestam como estruturas na seção de choque. Entre os principais temas explorados estão: estudos sobre o aprisionamento do elétron e o processo de dissociação [7-16], tanto no DNA quanto em suas bases explorando, por exemplo, quais são os tipos de ressonâncias que aprisionam os elétrons e onde estão localizadas; trabalhos que buscam explicar melhor o mecanismo do processo de quebra de simples fita e dupla fita do DNA em cálculos de estado ligado [17-24], os quais buscam entender qual é a dinâmica do processo; e também cálculos e experimentos para espalhamento de elétrons [25-37] por sistemas que vão desde ácidos orgânicos simples até bases do DNA.

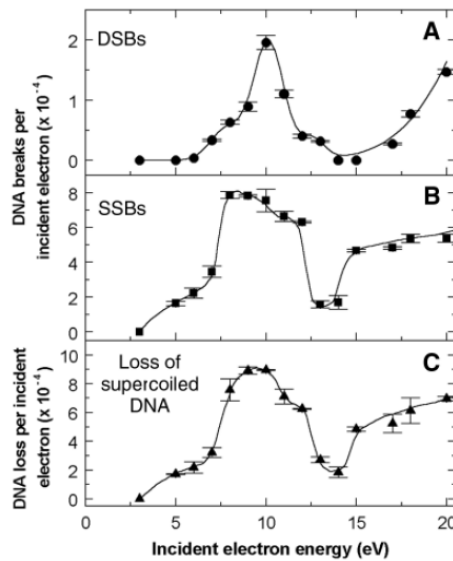


Figura 1.1: Quebra de dupla fita (A), quebra de simples fita (B) e perdas de DNA (C) em função da energia do elétron incidente. Observa-se a existência de estruturas do tipo ressonância para as três situações, fora desta região, o número de quebras de simples fita, de dupla fita e a perda de DNA diminui abruptamente. Adaptado da referência [6].

Diferentes abordagens do problema de espalhamento surgiram para tentar descrever efeitos de fase condensada, dado o fato dos cálculos serem predominantemente realizados em fase gasosa, enquanto os experimentos com moléculas de relevância biológica se dão em fase condensada. Desta motivação surgiram propostas como a inclusão de efeitos de microssolvatação, o múltiplo espalhamento por clusters moleculares e a transição para cálculos em uma fase condensada [38, 39, 40].

O processo de dissociação pelo elétron aprisionado (DEA, *Dissociative Electron Attachment*, do inglês) pode ser descrito a partir da molécula neutra. O elétron de baixa energia é aprisionado em um orbital vazio da molécula formando uma ressonância e transformando o sistema em um ânion temporário [10, 12, 13]. Dependendo do orbital que aprisiona o elétron a ressonância pode ser do tipo σ^* ou do tipo π^* , o que também determina como ocorre a dissociação. No caso da dissociação direta, o elétron do contínuo é aprisionado em um orbital σ^* dissociativo. Isso equivale, na figura 1.2 a molécula estar no estado fundamental S_0 , o elétron ser capturado e o sistema passar para o estado σ^* correspondente ao ânion. No caso indireto, a captura do elétron ocorre no orbital π^* , o qual pode sofrer uma intersecção com o estado σ^* . Na figura 1.2 a dissociação indireta equivale a partir do sistema neutro S_0 , o elétron ser capturado em um orbital π^* formando um estado homônimo de $(N + 1)$ elétrons, o qual pode cruzar com o estado σ^* também de $(N + 1)$ elétrons, o qual é dissociativo. No DNA, os elétrons são aprisionados nas suas bases e formam ressonâncias [7-10, 12-16], o modelo proposto por Simons [17] é que o elétron é aprisionado nas bases do DNA e a dissociação pode ocorrer na ligação N—H das bases, na ligação N—C que liga a base ao açúcar do esqueleto do DNA e na ligação C—O entre o açúcar e o grupo fosfato. O processo de DEA do DNA pode levar a quebra de simples fita, dupla fita, a ocorrência de mutações e mesmo a morte celular. Esta última situação já é explorada com o intuito de melhorar tratamentos radioterápicos; a ideia consiste em facilitar a ocorrência da morte celular em tecidos cancerígenos [41].

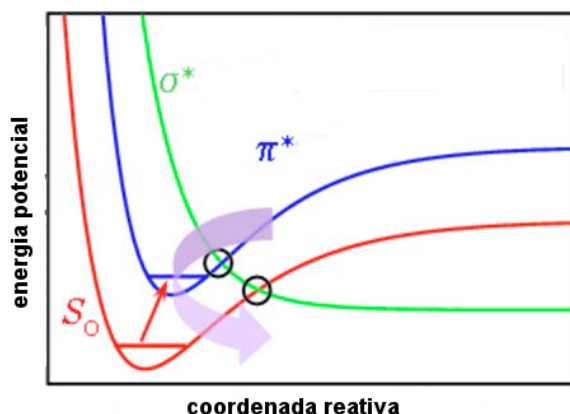


Figura 1.2: Representação esquemática de um processo de DEA. S_0 representa a curva de potencial do sistema neutro de N elétrons, π^* e σ^* representam curvas de potencial de estados de $(N + 1)$ elétrons. As duas situações possíveis para o DEA são: o processo direto, onde o elétron é aprisionado em uma ressonância σ^* e ocorre a dissociação por este estado; o processo indireto, onde o aprisionamento é em uma ressonância π^* , ocorre a intersecção com o estado σ^* e então a dissociação. A intersecção entre os estados σ^* e S_0 não existe; aquele ponto denota apenas a situação limite para a qual o ânion se dissociando passa a ser mais estável que o sistema neutro. O estado π^* não cruza como o estado fundamental S_0 ; existe porém uma probabilidade não nula que o estado π^* decai para o estado fundamental S_0 e, o elétron seja ejetado deixando a molécula no seu estado fundamental. Adaptado da referência [42].

As ressonâncias que mediam o processo de DEA no DNA possuem suas origens em partes específicas do DNA e não em toda a estrutura em forma de dupla hélice [10]. Desta forma, é possível estudar partes que formam o DNA, como as suas bases, ao invés de estudar toda a cadeia. Além de estudar somente partes do DNA, é interessante estudar sistemas pequenos e simples como moléculas, dímeros e complexos que possuam alguma característica que os assemelhe ao DNA ou as suas bases [28, 29]. Dentre estas características, podem ser destacadas a existência de ligações simples e duplas, a formação de ligações de hidrogênio com outras moléculas, moléculas com cadeia fechada, como mostra a figura 1.3. Também são incluídas moléculas que se dissociam de forma similar as bases através do processo de DEA. Assim, justifica-se dizer que os sistemas estudados nesta tese são de relevância biológica não por que eles possuam uma ligação direta com o DNA, mas pelas semelhanças apresentadas em termos da existência de ressonâncias e das ligações químicas.

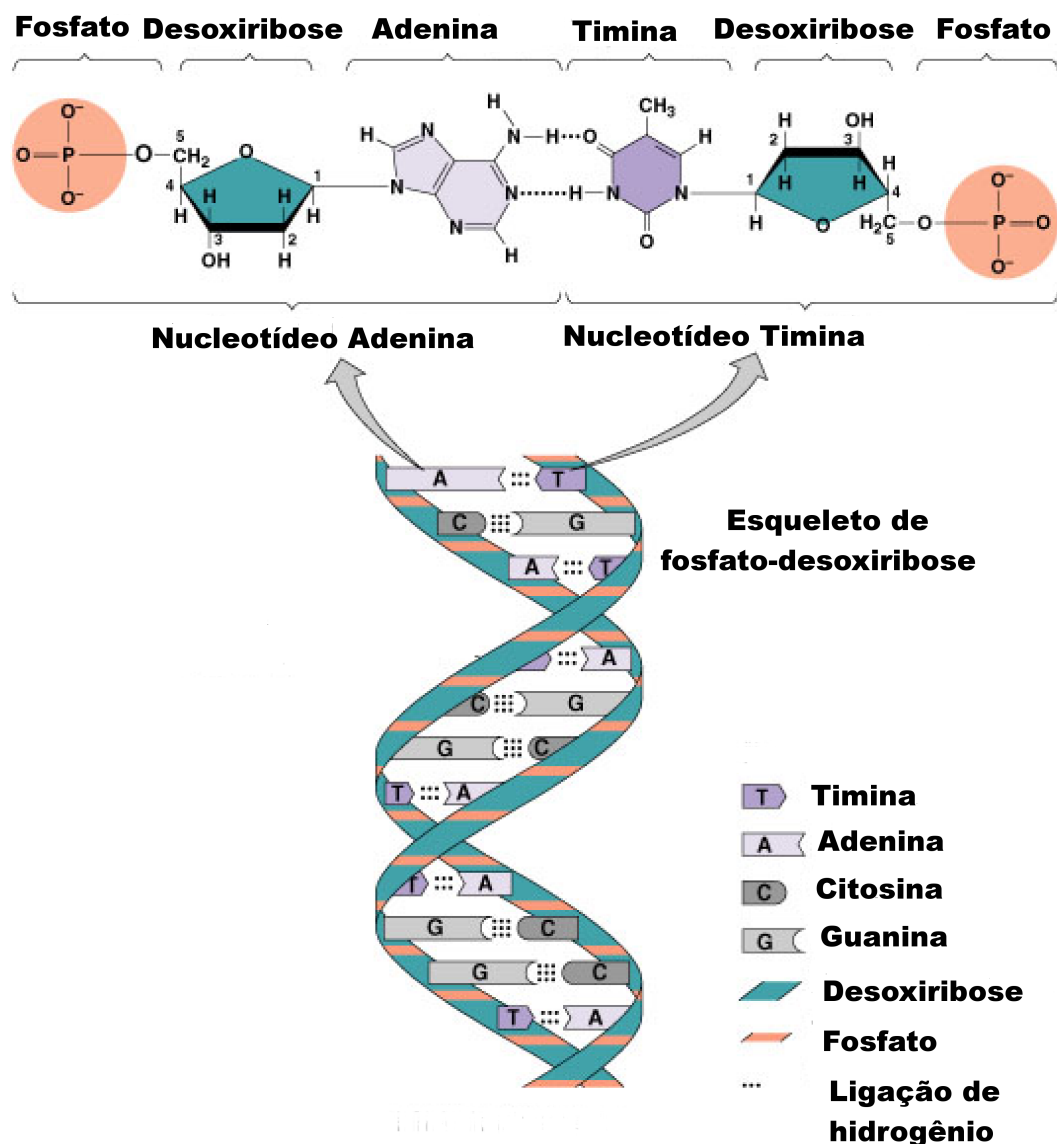


Figura 1.3: Representação da estrutura em forma de dupla hélice do DNA e seus constituintes. Esta imagem visa realçar a presença de ligações simples, duplas e ligações de hidrogênio que existem no DNA e também nos sistemas estudados nesta tese. Além de mostrar que a estrutura em forma de dupla hélice depende das ligações de hidrogênio existentes entre os pares timina-adenina (duas ligações) e guanina-citosina (três ligações). Imagem adaptada de *Pearson Education* [43].

Experimentos [11] e cálculos [25] para o espalhamento de elétrons pelo DNA representam uma importante fonte de informações para o entendimento dos processos de DEA mediados por ressonâncias. De forma geral, a obtenção de resultados para o espalhamento de elétrons por moléculas é capaz de fornecer, entre outras, as seguintes informações: a energia para qual a ressonância ocorre, simetrias ressonantes, orbitais responsáveis pela ressonância e a natureza π^* ou σ^* destas. Grande parte dos primeiros trabalhos experimentais com o DNA e moléculas de relevância biológica foram realizados em fase condensada. Já os cálculos, se detem principalmente em sistemas em fase gasosa, descrevendo o espalhamento de elétrons por moléculas isoladas.

Porém, após o trabalho de Martin *et al.* [12], onde foram espalhados elétrons por um filme fino de DNA, verificou-se que existem diferenças entre os resultados obtidos em fase gasosa e em fase condensada. Estes resultados incentivaram a ideia de passar de descrições feitas em fase gasosa para descrições na fase condensada [38, 39, 40]. Um ponto importante a ser abordado consiste em avaliar a influência e os efeitos que o meio pode ter na posição em energia das ressonâncias para o espalhamento de elétrons. De forma geral, segundo apontado pelo grupo de Burrow, Martin *et al.* [12], existe uma competição entre a polarização¹ que tende a estabilizar as ressonâncias e rearranjos de cargas que podem ou não causar a desestabilização². Como estabilização, entende-se que o pico da ressonância se desloca para um menor valor de energia; a ressonância passa a ter uma menor largura a meia altura e um maior tempo de vida segundo a relação de incerteza $\Delta E \Delta t \geq 1$. Este assunto é tomado com uma das principais motivações desta tese, resultando na ideia de realizar cálculos de espalhamento de elétrons por sistemas microssolvatados, por dímeros e por complexos. É esperado que as tendências observadas nestes sistemas devido à influência do meio, particularmente no tocante a posição em energia das ressonâncias, revelem informações que contribuam para o entendimento do processo de DEA do DNA.

¹No sentido de polarização produzida em um sistema devido ao meio em que este se localiza.

²Caso parte de um sistema onde o elétron pode ser aprisionado tenha uma carga líquida não nula, existem dois efeitos possíveis. Se a carga líquida é positiva, o potencial estático sobre o elétron é mais atrativo e ocorre uma tendência a estabilização; no caso de uma carga líquida negativa, o potencial é menos atrativo e existe a tendência a desestabilização.

Como o espalhamento elétron-molécula é um problema de muitos corpos, não é possível obter uma solução analítica fechada, tendo em conta algumas dificuldades que se apresentam, como a necessidade de descrever primeiro o estado ligado do alvo e, depois, o estado do contínuo que envolve o elétron incidente [44, 45]. Desta forma, é necessária a introdução de simplificações para que seja possível a realização dos cálculos. Adota-se a aproximação de núcleos fixos, também chamada de aproximação de Born-Oppenheimer [46, 47], na qual os núcleos atômicos são considerados fixos no espaço, sem que exista a possibilidade de relaxação da geometria da molécula.

Outra simplificação consiste em ignorar as deformações da nuvem eletrônica do alvo devido campo elétrico do elétron incidente. A deformação da nuvem eletrônica do alvo é chamada de polarização. Assim, são considerados somente os efeitos coulombianos (potencial estático - devido a um potencial de cargas estáticas) e os efeitos de troca advindos da indistinguibilidade dos $(N + 1)$ elétrons (N elétrons da molécula e o elétron do contínuo); esta aproximação é denominada estático-troca [44] (SE, *Static-Exchange*, do inglês). A aproximação SE é válida para altas energias, tipicamente acima de 10 eV. Porém, para baixas energias - tipicamente menores que 10 eV - os efeitos de polarização passam a ser importantes, devendo ser incluídos para que se obtenha uma boa descrição do espalhamento. Intuitivamente, pode-se pensar que o elétron com menor energia cinética interage por mais tempo com a molécula, havendo tempo suficiente para que a nuvem eletrônica sofra deformações significativas. Quando os efeitos de polarização, além dos efeitos do potencial estático e da troca, são considerados, a aproximação passa a ser denominada estático-troca mais polarização [44] (SEP, *Static-Exchange plus Polarization*, do inglês).

Para descrever a estrutura eletrônica das moléculas, complexos e dímeros, foi utilizado o método de Hartree-Fock (HF) [46, 47, 48]. O HF é um método variacional, tendo como funcional a energia total e como parâmetros variacionais os spin-orbitais, concomitantemente com o vínculo de que os spin-orbitais se mantenham ortonormais. Desta forma, procura-se o conjunto de spin-orbitais que minimiza a energia total. Isso leva às equações de Hartree-Fock, um conjunto de equações integro-diferenciais não line-

ares acopladas. É então introduzida a expansão em uma base conhecida, como proposto por Roothaan [48], transformando o problema de equações integro-diferenciais em um problema matricial. Os orbitais moleculares são escritos como combinações lineares de orbitais atômicos. São adotadas as funções do tipo gaussianas-cartesianas para representar os orbitais atômicos. Os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [49] são utilizados para substituir os elétrons de caroço visando diminuir os custos computacionais, principalmente dos cálculos de espalhamento.

Na descrição do processo de espalhamento é utilizado o Método Schwinger Multicanal (SMC) [50, 51, 52] com pseudopotenciais (SMCPP) [53] de Bachelet, Hamann e Schlüter [49]. Este método é uma extensão do princípio variacional de Schwinger [54]. O SMC é um método variacional para a amplitude de espalhamento que permite incorporar os efeitos do potencial estático, da troca e também efeitos de polarização de forma *ab initio*. O método também utiliza a função de Green [44], a qual incorpora as condições de contorno do problema, de forma que a função de onda de espalhamento não precisa satisfazer nenhuma condição de contorno. Assim sendo, o SMC é um método que usa funções de quadrado integrável em seus cálculos, permitindo a utilização de todas as técnicas previamente desenvolvidas no âmbito da estrutura eletrônica para este tipo de função, como, por exemplo, o cálculo de elementos de matriz. Os orbitais moleculares obtidos nos cálculos Hartree-Fock, usando como funções de base atômica funções gaussianas-cartesianas, são utilizados para gerar as configurações de $(N + 1)$ partículas usadas como base nos cálculos de espalhamento.

Aqui vamos da fase gasosa para a microssolvatação no espalhamento de elétrons. Como devem existir moléculas de água adsorvidas no DNA, uma vez que mais 60% do corpo humano consiste de água, decidiu-se estudar o espalhamento de elétrons por um sistema composto por uma molécula de formaldeído e uma molécula de água. A molécula de formaldeído, CH_2O , possui ligações químicas simples e duplas e apresenta uma ressonância de forma π^* na sua seção de choque para o espalhamento de elétrons ao redor de 1 eV [55, 56]. Objetiva-se verificar quais mudanças acontecem na posição em energia da ressonância quando a molécula de água se faz presente. As estruturas do complexo

formaldeído-água, ligado via ligação de hidrogênio ($\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$), foram geradas pelo Professor Sylvio Canuto do Instituto de Física da USP, utilizando a simulação de Monte Carlo clássica com efeitos de temperatura [57]. Foi notado que a presença de uma única molécula de água é capaz de alterar significativamente os resultados de seções de choque para o espalhamento de elétrons, principalmente a posição da ressonância que passa de 1 eV para ao redor 0,4 eV. Os resultados que serão apresentados nesta tese formam o primeiro trabalho envolvendo microssolvatação realizado em colisões elétron-molécula, tendo sido publicados na referência [58].

A simulação de Monte Carlo [57] foi usada pelos Professores Kaline Coutinho e Sylvio Canuto para gerar estruturas do complexo ácido fórmico-água, onde o ácido fórmico se encontra ligado a moléculas de água através de ligações de hidrogênio, $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$, com $n=1, 2$. O ácido fórmico é um sistema que já foi sistematicamente estudado pelas principais metodologias utilizadas nos cálculos de espalhamento [14, 59, 60, 61, 62], dispondo também de resultados experimentais [13, 15, 16, 63, 64, 65, 66] que reportam uma ressonância π^* ao redor de 1,9 eV. Da mesma forma que para o complexo $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$, os resultados mostram que a posição da ressonância passa de 1,9 eV para ao redor de 1,5 eV no complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$. Para o complexo $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$, verificou-se que a estabilização ou mesmo a desestabilização da ressonância depende de como as moléculas de água se comportam nas ligações de hidrogênio. Se ambas as moléculas de água são doadoras da ligação de hidrogênio, ocorre a estabilização da ressonância ao redor de 1,6 eV; quando uma molécula de água é doadora da ligação de hidrogênio e a outra é aceitadora, ocorre a desestabilização da ressonância para ao redor de 2,2 eV.

Agora, passa-se para uma descrição que vai na direção da fase condensada. Existem diferentes tipos de ligações no DNA, por exemplo, ligações simples, duplas e de hidrogênio, como mostra a figura 1.3. Naquela figura, verifica-se que a estrutura em forma de dupla hélice do DNA existe graças as ligações de hidrogênio entre os pares de bases. Esta é uma ligação mais fraca que as ligações covalentes³ [67], mas que desempenha um

³Ligações covalentes possuem energia de ligação entre 4 eV e 8 eV, já a ligação de hidrogênio apresenta energias de ligação da ordem de décimos de elétron-volt até cerca de 1,5 eV.

importante papel em sistemas de relevância biológica, sendo, portanto, de interesse estudar sistemas que se assemelhem ao DNA com relação a existência deste tipo de ligação. No âmbito desta tese, são tratados três sistemas que apresentam duas ligações de hidrogênio cada, a saber: dímero de ácido fórmico ($\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$), dímero de formamida ($\text{HCONH}_2 \cdots \text{HCONH}_2$) e complexo ácido fórmico-formamida ($\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$). Além das ligações de hidrogênio, estes sistemas se assemelham as bases do DNA pelo fato de que cada monômero possui uma ressonância π^* , a qual passa a ser afetada pelo fato dos sistemas estarem ligados.

O ácido fórmico isolado possui uma ressonância de forma π^* ao redor de 1,9 eV, como já citado. A formamida isolada possui uma ressonância de forma π^* ao redor de 2,05 eV segundo resultados experimentais [68, 69] porém, cálculos apontam esta ressonância ao redor de 2,5 eV [70]. Um estudo recente indica um processo de DEA entre 2 eV e 2,7 eV para a formamida [71]. O objetivo desta parte da tese é avaliar como as ressonâncias dos dímeros surgem a partir dos monômeros e também quais mudanças ocorrem nas posições em energia das ressonâncias quando os sistemas são ligados por uma dupla de ligações de hidrogênio. Para o dímero $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$, existe na literatura o trabalho teórico de espalhamento de elétrons realizado por Gianturco *et al.* [72], onde foram encontradas duas ressonâncias π^* nas respectivas energias de 2,8 eV e 3,4 eV. Há outro estudo, de cunho experimental, feito por Allan [65] no qual, foram constatadas evidências que dão suporte à existência daquelas duas ressonâncias, porém, nas energias de 1,40 eV e 1,96 eV respectivamente. Os resultados de Allan são de excitação vibracional por impacto de elétrons, os quais indicam a posição das ressonâncias mas, não há seção de choque para fins de comparação.

Os cálculos desenvolvidos no âmbito desta tese para este sistema mostram duas ressonâncias nas energias de 1,62 eV e 1,93 eV, apresentando melhor acordo com os resultados experimentais de Allan [65] que os cálculos de Gianturco *et al.* [72]. O dímero $\text{HCONH}_2 \cdots \text{HCONH}_2$ não dispõe de resultados prévios na literatura. Para este sistema, foram observadas duas ressonâncias π^* nas energias 2,21 eV e 2,98 eV. O complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$, para o qual também não existem resultados na literatura,

apresenta duas ressonâncias π^* nas energias de 1,72 eV e 2,11 eV. Verifica-se portanto, que existem diferenças significativas entre as posições das ressonâncias dos dímeros e complexo. Este conjunto de resultados foi publicado na referência [73].

De forma geral, buscou-se observar tendências que a influência do meio ou entorno pode vir a ter, especialmente nas posições em energia das ressonâncias π^* dos sistemas estudados. Verificou-se que, dependendo do caso, pode ocorrer a estabilização destas ressonâncias (em menores valores de energia) ou, a desestabilização (para maiores valores de energia). Dado o fato de que ressonâncias mediam processos de DEA no DNA, alterações nas energias em que as mesmas ocorrem afetam também o processo de DEA, fato importante para sistemas de relevância biológica.

A tese está estruturada da seguinte forma: no Capítulo 2 são discutidos o método Schwinger multicanal, as aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização, a mudança do referencial da molécula para o referencial do laboratório e uma breve discussão sobre as ressonâncias de forma; no Capítulo 3 são apresentados os resultados para o complexo formaldeído-água; no Capítulo 4, trata-se do complexo $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$, com $n=1, 2$; o Capítulo 5 tem como tema os dímeros de ácido fórmico e formamida e o complexo ácido fórmico-formamida; no Capítulo 6 são feitas as conclusões gerais da tese; no Apêndice I é feita uma breve descrição do método de Hartree-Fock e, também dos cálculos da polarizabilidade de interação e das cargas líquidas; e em Produção Científica estão os listados artigos publicados durante o decorrer da tese.

Capítulo 2

Descrição do Espalhamento

2.1 Introdução

Neste capítulo é feita uma descrição geral dos procedimentos utilizados nos cálculos de espalhamento de elétrons. A princípio, é feita uma discussão sobre a equação de Lippmann-Schwinger para o espalhamento por um potencial e uma discussão sobre a formação de ressonâncias. Em seguida, passa-se para o princípio variacional de Schwinger [54] e para a discussão da amplitude de espalhamento como um funcional de um método variacional. Descreve-se então o método Schwinger multicanal e a utilização da função de Green. Discorre-se brevemente sobre o uso dos pseudopotenciais de norma conservada, passando posteriormente para a descrição das aproximações estático-troca e estático troca mais polarização. Também é discutida a mudança do referencial da molécula, onde são feitos os cálculos, para o referencial do laboratório, onde são feitas as medidas experimentais.

2.2 A Equação de Lippmann-Schwinger

Em um problema de espalhamento por um potencial, a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita, em unidades atômicas como descrito no Apêndice I ($\hbar = m = e = 1$; $E = \frac{k^2}{2}$; $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$), como

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}_{i,f}}(\vec{r}) = E \psi_{\vec{k}_{i,f}}(\vec{r}), \quad (2.1)$$

onde $\psi_{\vec{k}_{i,f}}(\vec{r})$ é a função de onda de espalhamento, E é a energia total da colisão¹ e $V(\vec{r})$ é o potencial espalhador². O operador ∇^2 atua na parte espacial da função de onda. Os índices $\vec{k}_{i,f}$, referem-se ao momento linear inicial e final da partícula que sofre o espalhamento.

A solução assintótica para este problema pode ser escrita como a combinação de uma onda plana somada a uma onda esférica modulada pela amplitude de espalhamento $f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}$, como mostra a eq. (2.2)

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \xrightarrow{|\vec{r}| \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left[e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} \frac{e^{ikr}}{r} \right]. \quad (2.2)$$

Definindo

$$H_0 = -\frac{1}{2}\nabla^2, \quad H = H_0 + V(\vec{r}),$$

a eq. (2.1), pode ser escrita como

$$H \psi_{\vec{k}_{i,f}}(\vec{r}) = E \psi_{\vec{k}_{i,f}}(\vec{r}), \quad (2.3)$$

¹Para o espalhamento por um potencial a energia total da colisão é a energia cinética da partícula espalhada. No espalhamento de elétrons por moléculas, esta passa a ser a soma da energia do alvo, da energia cinética do elétron do contínuo e do potencial de interação elétron-alvo.

²Todo o desenvolvimento matemático realizado daqui para frente assume que $V(\vec{r})$ é um potencial de curto alcance, satisfazendo

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r^2 V(r) = 0$$

que, na notação de Dirac (fazendo a troca de ψ por Ψ), fica

$$H|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}\rangle = E|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}\rangle. \quad (2.4)$$

A equação homogênea, sem o termo $V|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}\rangle$, para o mesmo autovalor de energia E é dada por

$$H_0|S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle = E|S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle, \quad (2.5)$$

tal que $|S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle$ é, na representação de coordenadas, uma onda plana

$$\langle \vec{r} | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\vec{k}_{i,f} \cdot \vec{r}}. \quad (2.6)$$

A equação não-homogênea, eq. (2.4), tem como solução a equação de Lippmann-Schwinger [74],

$$|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.7)$$

sendo que os sinais $(+)$ e $(-)$ estão associados aos índices \vec{k}_i e \vec{k}_f , respectivamente. $G_0^{(\pm)}$ é o operador de Green da partícula livre, escrito como

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{(E - H_0 \pm i\epsilon)}, \quad (2.8)$$

onde o termo $\pm i\epsilon$ é introduzido para remover as singularidades do denominador [86], sendo que posteriormente é tomado o seguinte limite: $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} G_0^{(\pm)}$.

Cada uma das soluções $|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle$ é fisicamente aceitável, porém suas interpretações são diferentes, podendo ser resumidas como:

$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ é a solução na qual uma partícula incidente com momento \vec{k}_i é espalhada pelo potencial V que representa o alvo. Ondas esféricas saindo da região do alvo são parte da condição de contorno carregada por $G_0^{(+)}$.

$|\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle$ é a solução na qual uma partícula incidente com momento \vec{k}_f é espalhada pelo potencial V que representa o alvo. Ondas esféricas entrando na região do alvo são parte da condição de contorno carregada por $G_0^{(-)}$.

A figura 2.1 mostra o caso $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$.

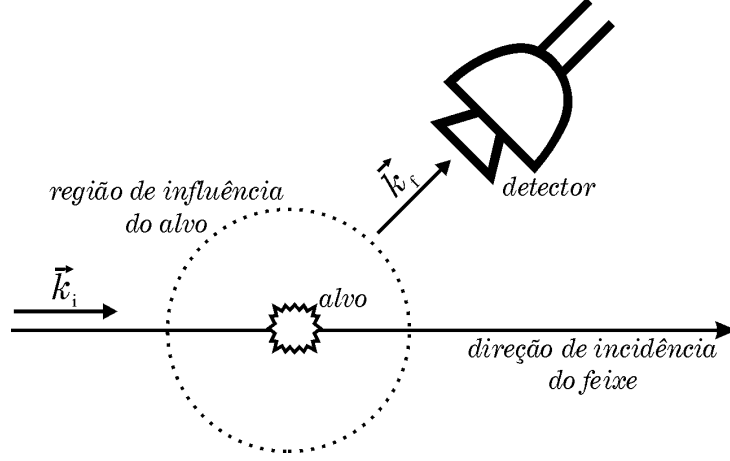


Figura 2.1: Representação esquemática do processo de colisão, onde uma partícula com momento inicial \vec{k}_i incide sobre o alvo, e é espalhada com momento final \vec{k}_f . É importante notar que para uma montagem experimental, o detector deve estar fora da região de influência do alvo, garantindo que não há mais espalhamento acontecendo.

Projetando a equação de Lippmann-Schwinger, eq. (2.7), na base de coordenadas³ e, utilizando a relação de completeza desta mesma base, tem-se

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = \langle \vec{r} | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle + \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} \mathbb{1} V | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle, \quad (2.9)$$

sendo a relação de completeza

$$\mathbb{1} = \int d^3 r' |\vec{r}' \rangle \langle \vec{r}'|.$$

Logo,

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = \langle \vec{r} | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle + \int d\vec{r}' \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | V | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle. \quad (2.10)$$

Na base de coordenadas, o operador de Green da partícula livre, eq. (2.11), pode ser escrito como

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | \left[\frac{1}{(E - H_0 \pm i\epsilon)} \right] | \vec{r}' \rangle. \quad (2.11)$$

Na base de ondas planas, a equação homogênea fica

$$H_0 |\vec{k}\rangle = \frac{k^2}{2} |\vec{k}\rangle. \quad (2.12)$$

³Na base de coordenadas, o potencial é local, tal que $\langle \vec{r}' | V | \vec{r}'' \rangle = V(\vec{r}') \delta(\vec{r}' - \vec{r}'')$.

Introduzindo a relação de completeza desta base,

$$\mathbb{1} = \int d^3k' |\vec{k}'\rangle \langle \vec{k}'|,$$

na eq. (2.11), tem-se

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | \left[\frac{1}{(E - H_0 \pm i\epsilon)} \right] \mathbb{1} | \vec{r}' \rangle. \quad (2.13)$$

Utilizando $E = \frac{k^2}{2}$, a eq. (2.6) e o autovalor da eq. (2.12), após algumas manipulações (para maiores detalhes ver a referência [45]), obtém-se:

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{8\pi^3} \int d\vec{k}' \frac{e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{(k'^2 - k^2 \mp i\epsilon)}. \quad (2.14)$$

A integração da eq. (2.14) pode ser feita através da técnica dos resíduos, para mais detalhes ver a referência [45]. Uma representação esquemática da geometria do problema é mostrada na figura 2.2. O resultado obtido após a integração é

$$G_0^{(\pm)}(|\vec{r} - \vec{r}'|) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (2.15)$$

cujo limite assintótico (para $|\vec{r}| \rightarrow \infty$) onde foi usado $\vec{k}_f = k\hat{r}$, é

$$G_0^{(\pm)}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \underset{|\vec{r}| \rightarrow \infty}{=} -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr} e^{\mp i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'}}{r}. \quad (2.16)$$

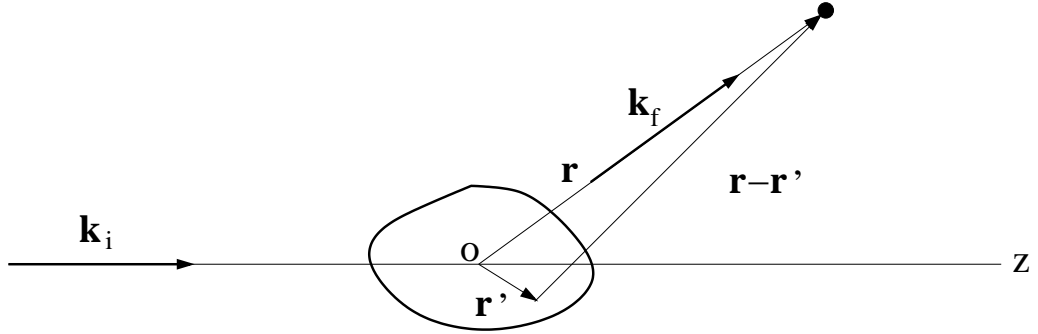


Figura 2.2: Representação esquemática da geometria do problema. O é a origem do sistema; o vetor de onda incidente \mathbf{k}_i está ao longo do eixo z ; \mathbf{k}_f é o vetor de onda final, \mathbf{r} é o ponto no espaço onde se faz a medida e, \mathbf{r}' é o vetor que varre o alvo.

Assim, a solução $\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle$ quando $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ fica

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \underset{|\vec{r}| \rightarrow \infty}{=} \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{4\pi} \left(\frac{e^{ikr}}{r} \right) \int d\vec{r}' e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \langle \vec{r}' | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (2.17)$$

Comparando a eq. (2.17) com a expressão para a solução assintótica [45] quando $|\vec{r}| \rightarrow \infty$, dada pela eq. (2.2), é possível encontrar uma expressão para a amplitude de espalhamento. Após algumas manipulações algébricas e a mudança para a notação de *bra-ket*, a amplitude de espalhamento é

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -(2\pi)^2 \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (2.18)$$

Da mesma forma é possível deduzir a expressão para a amplitude de espalhamento envolvendo $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$ e $|S_{\vec{k}_i}\rangle$, dada por

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -(2\pi)^2 \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (2.19)$$

Uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento pode ser deduzida tomando a equação de Lippmann-Schwinger e multiplicando pela esquerda pelo potencial, tal que se obtém

$$V | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = V | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle + V G_0^{(\pm)} V | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle, \quad (2.20)$$

isolando o termo $V | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle$,

$$V | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle = (V - V G_0^{(\pm)} V) | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle \quad (2.21)$$

e substituindo a eq. (2.21) na eq. (2.19), é obtida assim a seguinte expressão para a amplitude de espalhamento

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -(2\pi)^2 \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | (V - V G_0^{(+)} V) | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (2.22)$$

Somando as eqs. (2.18) e (2.19) e subtraindo a eq. (2.22), é possível construir um funcional para a amplitude de espalhamento, a saber

$$[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}] = -(2\pi)^2 [\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | (V - V G_0^{(+)} V) | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle], \quad (2.23)$$

ou, introduzindo $A^{(+)} = (V - V G_0^{(+)} V)$, obtém-se a forma bilinear de $[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}]$

$$[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}] = -(2\pi)^2 [\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle]. \quad (2.24)$$

O funcional deve ser estável perante pequenas variações arbitrárias do *ket* $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ em torno do seu valor exato.

$$|\tilde{\Psi}_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + |\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \quad (2.25)$$

Substituindo a eq. (2.25) na eq. (2.23), obtém-se

$$\delta[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}] = -(2\pi)^2 \{ \langle S_{\vec{k}_f} | V + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} \rangle | \delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (2.26)$$

como as variações $|\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ são arbitrárias, se $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ é a solução exata da equação de Lippmann-Schwinger e $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$, tem-se

$$\delta[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}] = 0. \quad (2.27)$$

Da mesma forma, variando o *bra*, $\langle \tilde{\Psi}_{\vec{k}_f}^{(-)} | = \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | + \langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$ e, substituindo na eq. (2.23), tem-se

$$\delta[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}] = -(2\pi)^2 \langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \{ V | S_{\vec{k}_i} \rangle - A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \}, \quad (2.28)$$

que com os argumentos das variações $\langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$ serem arbitrárias e $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ ser a solução exata da equação de Lippmann-Schwinger, chega-se a

$$\delta[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}] = 0. \quad (2.29)$$

Agora, $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ ($\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$) deixa de ser o *ket* (*bra*) exato e passa a ser o *ket* (*bra*) tentativa, onde \tilde{A} e \tilde{B}^* são parâmetros variacionais, na forma,

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \rightarrow \tilde{A} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle,$$

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \rightarrow \tilde{B}^* \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |.$$

A substituição destes na eqs. (2.18), (2.19) e (2.22), e a posterior multiplicação das eqs. (2.18) e (2.19) e a divisão deste produto pela eq. (2.22) leva à forma fracionária da amplitude de espalhamento:

$$[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}] = -(2\pi)^2 \frac{\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle}{\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle}, \quad (2.30)$$

a qual apesar de não ser utilizada nos cálculos, é mostrada por ser a expressão que era utilizada nos primeiros artigos do SMC.

O próximo passo é expandir $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ em um conjunto de funções de base conhecido, $\{|\chi_m\rangle\}$, tal que

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_m\rangle$$

$$\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| = \sum_n a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) \langle\chi_n|,$$

onde os coeficientes da expansão, $a_m^{(+)}(\vec{k}_i)$ e $a_n^{(-)*}(\vec{k}_f)$, são os parâmetros variacionais. Impondo a condição de que o funcional $[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}]$ deve ser estacionário com relação a pequenas variações daqueles coeficientes

$$\frac{\partial[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}]}{\partial a_m^{(+)}(\vec{k}_i)} = \frac{\partial[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}]}{\partial a_n^{(-)*}(\vec{k}_f)} = 0, \quad (2.31)$$

obtém-se, após alguma manipulação algébrica⁴:

$$a_m^{(+)}(\vec{k}_i) = \sum_n (d^{-1})_{mn} b_n(\vec{k}_i), \quad (2.32)$$

$$a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) = \sum_m (d^{-1})_{mn} b_m^*(\vec{k}_f), \quad (2.33)$$

onde os elementos b_n e b_m^* são escritos, como

$$b_n(\vec{k}_i) = \langle\chi_n|V|S_{\vec{k}_i}^{-}\rangle, \quad (2.34)$$

$$b_m^*(\vec{k}_f) = \langle S_{\vec{k}_f}^{-}|V|\chi_m\rangle. \quad (2.35)$$

Substituindo os coeficientes das eqs. (2.34) e (2.35) na eq. (2.23), a amplitude de espalhamento obtida através do método variacional, também chamado princípio variacional de Schwinger [54], é

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -(2\pi)^2 \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f}^{-}|V|\chi_m\rangle (d^{-1})_{mn} \langle\chi_n|V|S_{\vec{k}_i}^{-}\rangle, \quad (2.36)$$

onde o elemento de matriz d_{mn} é:

$$d_{mn} = \langle\chi_m|A^{(+)}|\chi_n\rangle, \quad (2.37)$$

⁴Ver Apêndice D da referência [44] para mais detalhes das manipulações algébricas subsequentes.

com $A^{(+)} = V - VG_0^{(+)}V$.

Na eq. (2.36), em todos os termos, a função de onda de espalhamento aparece multiplicada pelo potencial. Como o potencial é de curto alcance, passa a ser necessário descrever a função de onda de espalhamento somente na região de influência do potencial. Com o uso da função de Green, a função de onda de espalhamento não precisa satisfazer nenhuma condição de contorno. Estes fatos possuem implicações práticas na implementação do método, uma vez que permitem a utilização de funções de quadrado integrável, L^2 , na construção das configurações $|\chi_m\rangle$ que serão utilizadas na expansão da função de onda de espalhamento e, conseqüentemente a utilização de todo o aparato desenvolvido no âmbito da estrutura eletrônica para esta classe de funções.

Uma vez obtida a amplitude de espalhamento, para um potencial real, ocorre somente espalhamento elástico, de forma que $k_i = k_f$. A relação entre a amplitude de espalhamento e a seção de choque é dada por:

- seção de choque diferencial

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = |f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}|^2, \quad (2.38)$$

- seção de choque integral

$$\sigma(E) = \int_{\Omega} d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) |f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}|^2. \quad (2.39)$$

2.3 Sobre Ressonâncias de Forma

A ressonância é um estado ligado temporário que se traduz como uma estrutura na seção de choque, onde a magnitude desta varia muito em um intervalo estreito de energia [45]. O objetivo desta tese é avaliar alterações na posição em energia de uma ressonância quando se passa de uma descrição de fase gasosa para a microssolvatação e para a fase condensada. Para melhor exemplificar como ocorre a formação de uma ressonância, será feito o tratamento do caso de espalhamento por um poço de potencial, como mostra

a figura 2.3. Em seguida discute-se brevemente sobre o modelo aceito para a formação da ressonância no espalhamento elétron-molécula.

Para um poço de potencial de profundidade $-V_0$ e alcance a , como mostrado na figura 2.3, o potencial efetivo U é a combinação do potencial e da barreira de momento angular $\left(\frac{l(l+1)}{r^2}\right)$ [45]. O potencial efetivo apresenta uma barreira, a qual para este exemplo é menor que E_1 e maior que E_2 . Quando a partícula sujeita ao potencial possui energia E_2 , esta não é suficiente para que a barreira do potencial efetivo seja ultrapassada. Porém, existe uma probabilidade não nula da partícula tunelar esta barreira e acessar a região $0 < r < a$, formando um estado com tempo de vida finito, a ressonância.

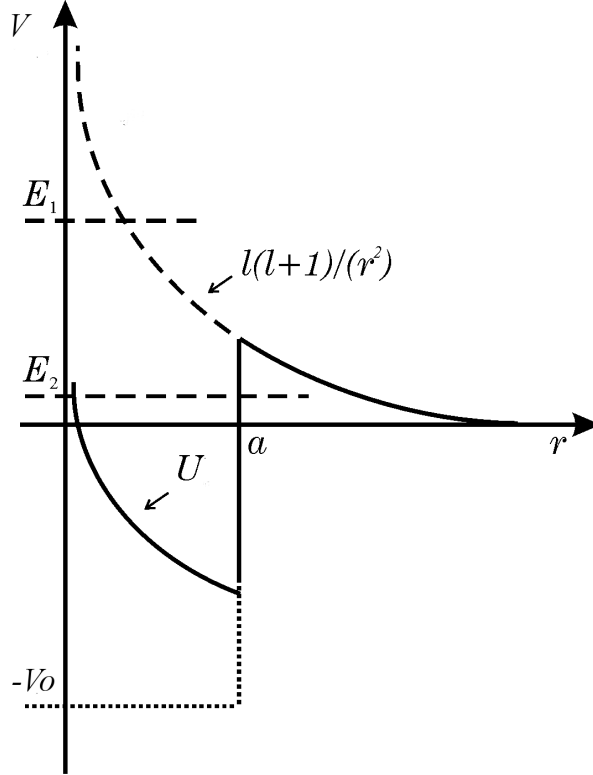


Figura 2.3: Representação esquemática do comportamento do potencial efetivo para que ocorra a formação de uma ressonância. Linha tracejada é a barreira de momento angular $l(l+1)/r^2$, linha pontilhada é o potencial $-V_0$ e a linha contínua é o potencial efetivo U .

No caso do espalhamento elétron-molécula, o modelo consiste também na combinação de potenciais, sendo eles: potencial coulombiano (atrativo); potencial devido à interação de troca (repulsivo); potencial devido à polarização (atrativo). O resultado desta combinação possui por análogo, no caso do poço de potencial, a profundidade do poço. Com relação a parte espacial, na ressonância, o elétron passa a ocupar um orbital vazio da molécula, formando um sistema de $(N + 1)$ elétrons com tempo de vida finito relacionado com a largura em energia da ressonância pelo princípio da incerteza $\Delta E \Delta t \geq 1$.

Para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia, o processo de formação da ressonância se dá com a molécula no estado fundamental e o elétron sendo aprisionado temporariamente em um orbital vazio da molécula. A ressonância que envolve apenas uma partícula, o elétron incidente, é chamada de ressonância de forma, cuja representação esquemática é mostrada na figura 2.4. Este elétron aprisionado faz com que a molécula passe a ser um íon e, dependendo de como e em qual orbital o elétron foi aprisionado, pode-se eventualmente iniciar um processo de DEA.

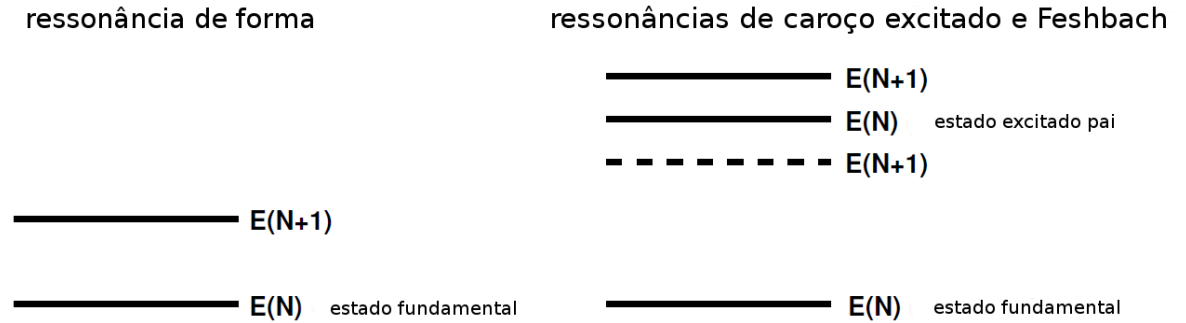


Figura 2.4: Representação esquemática das ressonâncias de forma, de caroço excitado e de Feshbach. Na ressonância de forma o sistema está no estado fundamental $E(N)$ e um orbital vazio passa a ser ocupado pelo elétron do contínuo $E(N + 1)$. O caso da ressonância de caroço excitado é similar a ressonância de forma porém, o sistema se encontra em um estado excitado pai $E(N)$. Na ressonância de Feshbach, o sistema se encontra em um estado excitado e a ressonância se encontra em menor energia que o estado excitado do alvo, linha tracejada $E(N + 1)$.

Existem outros tipos de ressonâncias que envolvem estados excitados do alvo [75], sendo elas as ressonâncias de caroço excitado e de Feshbach. Nestes casos o problema passa a ser de dois elétrons, além do elétron do contínuo existe também o elétron excitado. A ressonância de caroço excitado é uma ressonância de forma onde o sistema não se encontra no estado fundamental, mas sim em um estado excitado; a energia da ressonância é maior que a energia do estado excitado da molécula. No caso da ressonância de Feshbach, a energia da ressonância está abaixo da energia do estado excitado do sistema. Ambos os tipos de ressonâncias que envolvem estados excitados do alvo são representadas de forma esquemática na figura 2.4.

A análise dos orbitais que são responsáveis pela formação das ressonâncias traz informações importantes no auxílio à interpretação dos resultados dos cálculos de espalhamento. As informações mais relevantes são a localização espacial do orbital na molécula, o autovalor de energia (com o qual se pode estimar a energia da ressonância [76]) e a simetria (representação irredutível do grupo pontual da molécula).

Para uma colisão ressonante, seu tempo típico de permanência é maior que o tempo de colisão em uma região fora da ressonância, como mostrado na tabela 2.1. Este tempo também é maior que o tempo típico do movimento dos núcleos atômicos em vibrações. Desta forma, a aproximação de núcleos fixos nem sempre é adequada na região da ressonância; quando existe um forte acomplamento da ressonância com modos vibracionais da molécula não é possível descrever adequadamente a largura e a magnitude das ressonâncias, quando feita a comparação com os resultados experimentais. Alguns valores dos tempos dos processos de colisão para as moléculas N_2 , CF_3I e os tempos típicos destes processos são mostrados na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Tempos (em segundos) dos processos de colisão, excitação eletrônica, rotação e vibração. São mostrados os dados para as moléculas N_2 , CF_3I e os valores típicos. O tempo típico de uma colisão ressonante é $1 \times 10^{-12} s$. Dados da referência [77].

Processo	N_2	CF_3I	Típico
Colisão (1 eV)	1×10^{-16}	4×10^{-16}	1×10^{-16}
Colisão (10 eV)	5×10^{-17}	1×10^{-16}	3×10^{-17}
Colisão (30 eV)	3×10^{-17}	7×10^{-17}	2×10^{-17}
Excitação Eletrônica	4×10^{-17}	1×10^{-16}	1×10^{-17}
Rotação	1×10^{-12}	1×10^{-11}	1×10^{-12}
Vibração	1×10^{-15}	5×10^{-15}	1×10^{-14}

2.4 O Método Schwinger Multicanal

O método Schwinger multicanal (SMC) [50, 51, 52] é uma implementação do princípio variacional de Schwinger [54] para o estudo de espalhamento de elétrons de baixa energia (tipicamente menores que 60 eV) por moléculas de geometria arbitrária. Os efeitos de troca e de polarização são incluídos de forma *ab initio* e é possível tratar o problema de excitação eletrônica. Para os cálculos desta tese é utilizada a versão implementada com pseudopotenciais de BHS (SMCPP) [53]. Toda a informação sobre condições de contorno do problema está na função de Green [44], de forma que a função de onda de espalhamento não precisa satisfazer nenhuma condição de contorno. Como consequência disto e do fato de V aparecer multiplicando os termos da amplitude de espalhamento, a função de onda de espalhamento pode ser expandida em uma base de funções L^2 . Isso permite o uso de técnicas já existentes em cálculos de estrutura eletrônica [46], como o uso de funções do tipo gaussianas-cartesianas como funções de base atômica.

Agora, descreve-se o SMC partindo do operador hamiltoniano do sistema de $(N + 1)$ elétrons⁵

$$H = H_{N+1} = (H_N + T_{N+1}) + V = H_0 + V, \quad (2.40)$$

onde H_N é, na aproximação de Born-Oppenheimer, o operador hamiltoniano do alvo (neste caso, uma molécula com N elétrons e M núcleos), T_{N+1} é o operador energia cinética do elétron incidente e V é o potencial de interação entre o elétron incidente e o alvo, os quais são definidos da seguinte maneira:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.41)$$

$$T_{N+1} = -\frac{\nabla_{N+1}^2}{2}, \quad (2.42)$$

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_A|}, \quad (2.43)$$

$$H_0 = H_N + T_{N+1}, \quad (2.44)$$

$$\hat{H} = E - H_{N+1}. \quad (2.45)$$

Desta forma, H_0 contém o operador hamiltoniano do sistema de N elétrons (H_N) e o operador de energia cinética do elétron do contínuo (T_{N+1}). O operador hamiltoniano do sistema de $(N + 1)$ elétrons (H_{N+1}) é obtido somando o potencial de interação (V) entre o elétron do contínuo e os elétrons e cargas nucleares do alvo. A função de onda de espalhamento, $\psi_{\vec{k}_{i,f}}$ deverá satisfazer a equação de Schrödinger

$$\hat{H}\psi_{\vec{k}_{i,f}} = (E - H_{N+1})\psi_{\vec{k}_{i,f}} = (E - H_0 - V)\psi_{\vec{k}_{i,f}} = 0, \quad (2.46)$$

onde E corresponde à energia total da colisão.

A equação de Lippmann-Schwinger associada ao operador \hat{H} , para um determinado canal de espalhamento, é escrita como

$$\psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} = S_{\vec{k}_{i,f}} + G_0^{(\pm)} V \psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}, \quad (2.47)$$

⁵ N elétrons da molécula mais o elétron do contínuo.

onde $\psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}$ representa a função de onda de espalhamento do sistema de $(N+1)$ elétrons e $G_0^{(\pm)}$ é a função de Green da partícula livre. $S_{\vec{k}_{i,f}}$ é um autoestado do hamiltoniano H_0 , sendo o produto do estado inicial (final) do alvo, $\Phi_{i,f}$ e, uma onda plana,

$$S_{\vec{k}_{i,f}} = \Phi_{i,f} e^{(i\vec{k}_{i,f} \cdot \vec{r}_{N+1})}, \quad (2.48)$$

onde r_{N+1} é a coordenada do elétron do contínuo. Desta forma, a eq. (2.5) é satisfeita.

Multiplicando a eq. (2.47) por V pela esquerda e reagrupando os termos, obtém-se a seguinte equação

$$A^{(\pm)} \psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} = V S_{\vec{k}_{i,f}}, \quad (2.49)$$

onde

$$A^{(\pm)} = V - V G_0^{(\pm)} V. \quad (2.50)$$

Assim, o funcional amplitude de espalhamento da eq. (2.23), pode ser escrito da seguinte maneira⁶

$$[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}] = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle]. \quad (2.51)$$

Para que as duas equações

$$A^{(+)} \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = V S_{\vec{k}_i} \quad (2.52)$$

e,

$$A^{(+)\dagger} \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} = V S_{\vec{k}_f}, \quad (2.53)$$

sejam equivalentes⁷ à eq. (2.49), deve-se satisfazer a seguinte condição

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)}. \quad (2.54)$$

Portanto, quando esta condição sobre o operador $A^{(\pm)}$ é respeitada, o funcional dado pela eq. (2.51) define um método variacional para a amplitude de espalhamento. Porém, o princípio variacional de Schwinger requer que o lado direito da eq. (2.47) seja antissimétrico, uma vez que $\psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}$ o é. Para satisfazer esta condição, como apontado por

⁶Passa-se do fator multiplicativo $-(2\pi)^2$ para $-\frac{1}{2\pi}$ quando as constantes de normalização $\frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}$ de duas ondas planas ($S_{\vec{k}_i}$ e $S_{\vec{k}_f}$) são consideradas explicitamente.

⁷No sentido de que a equação e a sua complexo conjugada sejam válidas.

Geltman [78], é obrigatória a inclusão dos estados do contínuo do alvo na função de Green.

Como $H_0 = H_N + T_{N+1}$, é possível utilizar os autoestados de H_0 para escrever a função de Green, uma vez que estes satisfazem as relações de completeza⁸ do alvo

$$\mathbb{1}_N = \sum_N^f |\Phi_N\rangle\langle\Phi_N| \quad (2.55)$$

e, do elétron do contínuo

$$\mathbb{1} = \int d^3k |\vec{k}\rangle\langle\vec{k}|, \quad (2.56)$$

respectivamente.

A função de Green passa a ser escrita, na base de autoestados de H_0 , com $|\Phi_N \vec{k}\rangle = |\Phi_N\rangle \otimes |\vec{k}\rangle$, como

$$G_0^{(\pm)} = \sum_N^f \int d^3k \frac{|\Phi_N \vec{k}\rangle\langle\Phi_N \vec{k}|}{E - E_N - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (2.57)$$

Escrita desta forma, a função de Green traz os estados do contínuo do alvo, os quais representam a possibilidade da ocorrência de ionização. Desta forma, seria necessário considerar que após a colisão existiriam dois ou mais elétrons (elétron incidente mais os elétrons ionizados) submetidos ao potencial de Coulomb de um íon. Como este potencial é de longo alcance, o tratamento do problema se torna mais complexo, pois é preciso adequar a condição de contorno do problema ao potencial coulombiano. Porém, em regimes de baixa energia do elétron incidente, os efeitos de ionização podem ser desprezados em comparação com os outros canais acessíveis, como o canal elástico. Para isso, a função de Green é projetada sobre o espaço de canais acessíveis, os quais consistem em estados do alvo acessíveis durante o processo de colisão, eq. (2.58).

$$P = \sum_{\ell}^{abertos} |\Phi_{\ell}(1, 2, \dots, N)\rangle\langle\Phi_{\ell}(1, 2, \dots, N)|. \quad (2.58)$$

⁸O símbolo

$$\sum_N^f$$

significa que é feito um somatório sobre os estados discretos do alvo e uma integração sobre os estados contínuos do alvo.

Estes canais são escolhidos de acordo com o problema a ser estudado, por exemplo, no espalhamento elástico o projetor se reduz ao termo correspondente ao estado fundamental do alvo. No caso de espalhamento inelástico, envolvendo excitação eletrônica, deve-se obter através de cálculos de estrutura eletrônica quais excitações devem ser consideradas em uma dada faixa de energia do elétron incidente e, então abrir os respectivos canais de espalhamento. Nesta tese foram realizados apenas cálculos para o canal elástico, de forma que o projetor da eq. (2.58) passa a ser escrito apenas em função do estado fundamental da molécula

$$P_{\text{elástico}} = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|. \quad (2.59)$$

A aplicação deste projetor na equação de Lippmann-Schwinger, eq. (2.47), para $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$, já considerando que $PS_{\vec{k}_i} = S_{\vec{k}_i}$ (uma vez que $S_{\vec{k}_i}$ é escrito em termos do alvo como mostra a eq. 2.48), resulta em

$$P\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = S_{\vec{k}_i} + G_P^{(+)}V\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}. \quad (2.60)$$

A função de Green projetada no espaço definido pelo operador de projeção P é escrita como

$$PG_0^{(\pm)} = G_P^{(\pm)} = \sum_{\ell}^{\text{abertos}} \int d^3k \frac{|\Phi_{\ell}\vec{k}\rangle\langle\Phi_{\ell}\vec{k}|}{\frac{k_{\ell}^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (2.61)$$

Multiplicando a eq. (2.60) por V e, definindo

$$A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V, \quad (2.62)$$

obtém-se⁹

$$A^{(+)}\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = VS_{\vec{k}_i}. \quad (2.63)$$

Desta forma, o problema envolve apenas os estados ligados do alvo, mas acaba-se perdendo a indistinguibilidade entre os elétrons do alvo e o elétron incidente uma vez que os estados do contínuo são ignorados. Para recuperar a informação física contida nos estados eliminados, será utilizado o projetor sobre canais fechados. Este espaço envolve não apenas os estados contínuos, mas todo o espaço complementar ao definido por P ,

⁹É importante notar que $A^{(+)\dagger} \neq A^{(-)}$, uma vez que $A^{(+)\dagger} = PV - VG_P^{(-)}V$.

incluindo excitações virtuais do alvo, as quais desempenharão um importante papel na descrição da polarização da nuvem eletrônica do sistema.

Define-se o projetor no espaço complementar ao espaço de canais abertos como $(1 - aP)$, onde a é um parâmetro a ser determinado. Utiliza-se este operador para decompor a função de onda de espalhamento em duas contribuições, a saber, a função de onda projetada sobre o espaço de canais abertos mais a função de onda projetada sobre o espaço de canais fechados. Sendo escrita da seguinte forma

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = aP\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + (1 - aP)\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}, \quad (2.64)$$

deve satisfazer a equação de Schrödinger, com $\hat{H} = E - H_{N+1}$,

$$\hat{H}\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = \hat{H} \left[aP\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + (1 - aP)\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right] = 0. \quad (2.65)$$

Valendo-se da eq. (2.60) para $P\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$, obtém-se:

$$\hat{H} \left[a \left(S_{\vec{k}_i} + G_P^{(+)} V \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right) + (1 - aP) \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right] = 0. \quad (2.66)$$

Como $[\hat{H}, P] = 0$, é possível manipular algebricamente a eq. (2.66) para obter a equação multicanal

$$A^{(+)}\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = VS_{\vec{k}_i}, \quad (2.67)$$

onde

$$A^{(+)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right], \quad (2.68)$$

e da mesma forma é possível obter o operador

$$A^{(-)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(-)}V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (2.69)$$

A condição $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ é satisfeita por qualquer elemento de matriz de $A^{(+)}$ para qualquer valor do parâmetro a desde que estejam envolvidas apenas funções do espaço L^2 . Esta condição não se verifica quando o elemento de matriz em questão envolve duas funções do contínuo, tomando a forma

$$|\chi_{\vec{k}_i}\rangle = \mathcal{A}[|\Phi\rangle \otimes |\psi_{\vec{k}_i}\rangle], \quad (2.70)$$

onde $|\Phi\rangle$ é um estado do alvo, $|\psi_{\vec{k}_i}\rangle$ é uma função do contínuo e \mathcal{A} é o operador anti-simetrizador. Neste caso, o operador da eq. (2.68) não é hermitiano para todo e qualquer valor de a . devido ao termo

$$\frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (2.71)$$

Para contornar este problema, é necessário impor a condição de que os elementos de matriz do operador da eq. (2.71) que envolvem funções da forma da eq. (2.70) sejam nulos. Isto obtém-se através de uma escolha apropriada do parâmetro a .

Partindo da definição da amplitude de espalhamento, eq. (2.72), será obtido o valor do parâmetro a que satisfaz as exigências do problema.

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (2.72)$$

Se não há interação, a solução do problema de espalhamento é o produto da onda plana que representa o elétron incidente com o estado do alvo, dada por

$$S_{\vec{k}_i} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \Phi_i e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}}, \quad (2.73)$$

onde o fator de normalização do alvo está escrito explicitamente como $\frac{1}{\sqrt{N!}}$.

Considerando a interação, a solução assintótica possui a forma

$$\chi_{\vec{k}_i} = \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} \left[\frac{1}{\sqrt{N!}} \Phi_i e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} + \sum_{\vec{k}_f} f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} \frac{1}{\sqrt{N!}} \Phi_f e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}_{N+1}} \right], \quad (2.74)$$

onde o fator $\frac{1}{\sqrt{(N+1)}}$ aparece pois $\chi_{\vec{k}_i}$ é uma função anti-simétrica de $(N+1)$ partículas que está sendo normalizada. Os índices i e f também estão sendo usados para denotar o estado inicial e final do alvo.

A eq. (2.74) deve se reduzir à eq. (2.73) quando $V = 0$, portanto a amplitude de espalhamento deve ser nula. Mas, quando $V = 0$, existe um fator $\frac{1}{\sqrt{(N+1)}}$ diferente entre as duas soluções. Portanto, para que as duas soluções sejam iguais quando $V = 0$, a função de onda $\chi_{\vec{k}_i}$ deve ser normalizada da seguinte forma:

$$\langle \chi_{\vec{k}} | \chi_{\vec{k}'} \rangle = (N+1) \delta(\vec{k} - \vec{k}'). \quad (2.75)$$

Outra possibilidade seria normalizar a função de onda da maneira usual

$$\langle \chi_{\vec{k}} | \chi_{\vec{k}'} \rangle = \delta(\vec{k} - \vec{k}'),$$

e utilizar a amplitude de espalhamento na forma

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -\frac{\sqrt{(N+1)}}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_{\vec{k}_i} \rangle \quad (2.76)$$

sem alterar o resultado final do problema.

Seguindo o primeiro processo, da eq. (2.75), o operador anti-simetrizador \mathcal{A} é tal que

$$P | \chi_{\vec{k}_i} \rangle = P \mathcal{A} | \psi_{\vec{k}_i} \rangle = | \psi_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.77)$$

e

$$\mathcal{A}^2 = (N+1) \mathcal{A}. \quad (2.78)$$

Desta forma, valendo-se das eqs. (2.77) e (2.78), os elementos de matriz do operador entre estados do contínuo do alvo, da forma da eq. (2.70), serão

$$\langle \chi_{\vec{k}_i} | \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] | \chi_{\vec{k}_i} \rangle = 0, \quad (2.79)$$

com

$$a = (N+1). \quad (2.80)$$

A equação multicanal é portanto escrita da seguinte forma

$$A^{(\pm)} \psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} = V S_{\vec{k}_{i,f}}, \quad (2.81)$$

onde o operador $A^{(\pm)}$ é

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - V G_P^{(\pm)} V + \frac{1}{(N+1)} \left[\hat{H} - \frac{(N+1)}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (2.82)$$

Desta forma a condição $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ é sempre satisfeita e, portanto, é possível calcular a amplitude de espalhamento variacionalmente.

Partindo da eq. (2.51), é feita a expansão de $|\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ em termos de um conjunto de funções de base conhecido e de quadrado integrável,

$$|\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m(\vec{k}_i) |\chi_m\rangle, \quad (2.83)$$

$$\langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | = \sum_n a_n^*(\vec{k}_f) \langle \chi_n |. \quad (2.84)$$

A base $\{|\chi_m\rangle\}$ é construída como o produto antisimetrizado de um estado do alvo (que descreve os N elétrons ligados) e uma função de uma partícula (que representa o elétron do contínuo). A montagem das configurações $|\chi_m\rangle$ é descrita nas seções 2.6 e 2.7. Apesar da semelhança das notações, $|\chi_{\vec{k}_i}\rangle$ e $|\chi_m\rangle$ são objetos distintos.

Substituindo a expansão em termos da base $|\chi_m\rangle$ na eq. (2.51) e impondo a estabilidade variacional¹⁰ de $[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}]$ com relação aos coeficientes $a_m(\vec{k}_i)$ e $a_n^*(\vec{k}_f)$, obtém-se a expressão final [79] ou *expressão de trabalho* para a amplitude de espalhamento no referencial da molécula

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.85)$$

onde

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (2.86)$$

e

$$A^{(+)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1} \left[\hat{H} - \frac{N+1}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (2.87)$$

Agora, serão introduzidas as funções gaussianas-cartesianas [46], eq. (2.88), as quais são utilizadas para construir o conjunto de funções de base atômica utilizadas no método de Hartree-Fock para descrever a estrutura eletrônica dos sistemas estudados nesta tese. A partir destas funções, é obtido o determinante de Slater que descreve o estado do sistema para o qual se realizarão os cálculos de espalhamento de elétrons.

$$\lambda_{lmn}^{(\alpha)} = N_{lmn} (x - x_0)^l (y - y_0)^m (z - z_0)^n e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{r}_0|^2}. \quad (2.88)$$

N_{lmn} é um fator de normalização, (x_0, y_0, z_0) são as coordenadas do ponto onde a função está centrada¹¹, α é o expoente da parte gaussiana. A soma dos expoentes l , m e n da parte cartesiana dá nome às funções primitivas segundo a tabela 2.2.

¹⁰Aqui procede-se de maneira similar a que foi feita no caso do espalhamento por um potencial V na seção 2.2, eq. (2.31).

¹¹Geralmente as funções estão centradas nos núcleos atômicos, mas também podem estar localizadas em posições diferentes para descreverem centros extras de funções.

Tabela 2.2: Nomes dados às funções primitivas de acordo com a soma dos expoentes da parte cartesiana da eq. (2.88).

$l+m+n$	Nome
0	s
1	p
2	d

As funções gaussianas-cartesianas, apesar de não serem ortogonais entre si quando em diferentes centros, apresentam a vantagem de que os elementos de matriz que precisam ser calculados para construir a amplitude de espalhamento são obtidos de forma analítica, exceto por aqueles que envolvem a função de Green e possuem a forma da eq. (2.89), o quais são calculados por quadratura numérica¹².

$$\langle \chi_m | V G_P^{(+)} V | \chi_n \rangle. \quad (2.89)$$

Usando o fato de que a função de Green pode ser decomposta na soma de um resíduo e do valor principal [79], ela pode ser escrita da seguinte forma

$$G_P^{(+)} = G_P^R + G_P^{\mathcal{P}}. \quad (2.90)$$

Sendo a função de Green dada pela eq. (2.61), o resíduo associado é

$$G_P^R = i\pi \sum_{\ell}^{abertos} k_{\ell} \int d\Omega_{\vec{k}} |\Phi_{\ell} \vec{k}_{\ell}\rangle \langle \Phi_{\ell} \vec{k}_{\ell}|, \quad (2.91)$$

e o valor principal é

$$G_P^{\mathcal{P}} = \sum_{\ell}^{abertos} \mathcal{P} \int_0^{\infty} dk \frac{k^2}{\frac{k_{\ell}^2}{2} - \frac{k^2}{2}} \int d\Omega_{\vec{k}} |\Phi_{\ell} \vec{k}\rangle \langle \Phi_{\ell} \vec{k}|, \quad (2.92)$$

onde, na eq. (2.92), \mathcal{P} representa o valor principal de Cauchy.

¹²É possível obter estes termos analiticamente, porém é necessário utilizar um conjunto de funções de base muito grande, tornando este procedimento não prático.

Segundo esta decomposição da função de Green, o elemento de matriz da eq. (2.89), pode também ser decomposto da seguinte forma

$$\langle \chi_m | V G_P^{(+)} V | \chi_n \rangle = \langle \chi_m | V G_P^R V | \chi_n \rangle + \langle \chi_m | V G_P^P V | \chi_n \rangle, \quad (2.93)$$

sendo a parte correspondente ao termo de resíduo, também chamada de *on-shell*, que depende apenas da energia do elétron incidente, dada pela expressão

$$\langle \chi_m | V G_P^R V | \chi_n \rangle = i\pi \sum_{\ell}^{abertos} k_{\ell} g_{mn}^{\ell}(k), \quad (2.94)$$

e a parte correspondente ao termo de valor principal, também chamada *off-shell*, dada por

$$\langle \chi_m | V G_P^P V | \chi_n \rangle = \sum_{\ell}^{abertos} \mathcal{P} \int_0^{\infty} dk \frac{k^2}{\frac{k_{\ell}^2}{2} - \frac{k^2}{2}} g_{mn}^{\ell}(k), \quad (2.95)$$

sendo a integral angular $g_{mn}^{\ell}(k)$ definida como

$$g_{mn}^{\ell}(k) = \int d\Omega_{\vec{k}} \langle \chi_m | V | \Phi_{\ell} \vec{k} \rangle \langle \Phi_{\ell} \vec{k} | V | \chi_n \rangle. \quad (2.96)$$

As integrais em \vec{r} são resolvidas analiticamente e, as integrais em \vec{k} das eqs. (2.95) e (2.96) são calculadas numericamente via quadratura de Gauss-Legendre¹³ [80],

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = \sum_{i=1}^N \omega_i f(x_i). \quad (2.97)$$

Já as integrais de dois elétrons, com uma onda plana e três funções gaussianas que aparecem na expressão da eq. (2.96) podem ser escritas como

$$\langle \alpha \beta | V | \gamma \vec{k} \rangle = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \alpha(\vec{r}_1) \beta(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \gamma(\vec{r}_2) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}, \quad (2.98)$$

onde $\alpha(\vec{r}_1)$, $\beta(\vec{r}_1)$ e $\gamma(\vec{r}_2)$ são funções gaussianas-cartesianas e $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}$ é uma onda plana. As integrais desta forma precisam ser calculadas para todas as combinações possíveis de α , β e γ , e para várias direções e magnitudes de \vec{k} .

¹³A função a ser integrada é avaliada de forma discreta em um número finito de pontos, $f(x_i)$, cada um com um determinado peso ω_i .

2.5 Os Pseudopotenciais

Tanto os cálculos Hartree-Fock usados na descrição do alvo, como os cálculos de espalhamento dependem, em termos de tempo de processamento, do número de funções de base atômica utilizadas. Parte deste custo computacional advém das integrais de dois elétrons, que aparecem tanto na descrição do alvo quanto no espalhamento e que devem ser calculadas para todas as combinações possíveis das funções de base. Quanto mais elétrons precisam ser descritos, maior deve ser o conjunto de funções de base atômica a ser utilizado, aumentando também o número de integrais de dois elétrons a serem calculadas.

Como no regime de baixas energias do elétron incidente a região do caroço atômico não é acessível a este elétron, é fisicamente aceitável substituir estes elétrons por um pseudopotencial e manter apenas os elétrons de valência¹⁴. Para a implementação utilizada no método Schwinger multicanal, são empregados pseudopotenciais de norma conservada (*norm-conserving*, do inglês), para descrever os elétrons de caroço. Essa substituição é feita tanto nos cálculos de estrutura eletrônica como nos cálculos de espalhamento.

Os pseudopotenciais do tipo *norm-conserving* foram introduzidos por Hamann, Schlüter e Chiang [81] e, obtidos a partir de cálculos atômicos com todos os elétrons feitos dentro da aproximação da densidade local (LDA, *local density approximation*, do inglês). Estes pseudopotenciais são suaves e produzem pseudofunções de onda sem nós e iguais às funções de onda reais a partir de um raio de caroço r_c . Bachelet, Hamann e Schlüter (do sobrenome dos autores deriva a abreviatura BHS) introduziram correções relativísticas¹⁵ e tabelaram os pseudopotenciais para quase todos os elementos da tabela periódica, dados que se encontram na referência [49].

Os pseudopotenciais BHS são não locais e possuem a forma:

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion}, \quad (2.99)$$

¹⁴Os elétrons de valência são os responsáveis pelas ligações químicas.

¹⁵Os efeitos relativísticos são importantes, por exemplo, para os elétrons de caroço de átomos pesados. Também é considerado o acoplamento spin-órbita.

onde

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \text{erf}[(\rho_i)^{1/2} r], \quad (2.100)$$

e

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm|. \quad (2.101)$$

Sendo Z_v o o módulo da carga correspondente aos elétrons de valência. O conjunto de parâmetros A_{njl} , σ_{jl} , c_i e ρ_i é tabelado na referência [49].

Para implementar um pseudopotencial, é necessário localizar as integrais que dependem do potencial nuclear $\frac{-Z}{r}$ e substituí-lo pelo pseudopotencial V_{PP} . Nos cálculos Hartree-Fock, as integrais de três centros do potencial nuclear e duas funções de base atômica

$$V_{\mu\nu}^{nuc} = \int d\vec{r} \phi_\mu \left[-\frac{Z_C}{r} \right] \phi_\nu \quad (2.102)$$

são substituídas pelas integrais de três centros do pseudopotencial

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\vec{r} \phi_\mu \hat{V}_{PP} \phi_\nu. \quad (2.103)$$

No método Schwinger multicanal, além das integrais acima, as integrais nucleares híbridas do potencial nuclear com uma função de base atômica e uma onda plana

$$V_{\vec{k}\nu}^{nucl} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[-\frac{Z_C}{r} \right] \phi_\nu \quad (2.104)$$

são substituídas pelas integrais nucleares híbridas do pseudopotencial

$$V_{\vec{k}\nu}^{PP} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{V}_{PP} \phi_\nu. \quad (2.105)$$

Nestes cálculos, os orbitais atômicos são expandidos em termos das funções gaussianas-cartesianas da eq. (2.88) e deste modo as integrais de três centros e as integrais híbridas nucleares podem ser calculadas analiticamente [44]. Como existem inúmeros tipos de pseudopotenciais, os conjuntos de funções de base atômica precisam ser obtidos especificamente para cada tipo de pseudopotencial. Quando da implementação dos pseudopotenciais no método Schwinger multicanal [53], foi elaborado um método variacional para a gerar funções de base específicas para o pseudopotencial BHS, o qual é descrito na referência [82].

Para exemplificar o comportamento do pseudopotencial são analisadas as funções de onda radiais $2s$ e $2p$ e as pseudofunções radiais correspondentes para o átomo de carbono, como mostrado na figura 2.5. São mostradas as contribuições dos termos \hat{V}_{ion} , \hat{V}_{core} , \hat{V}_{PP} . Também é mostrado o potencial de Coulomb para os elétrons de valência do átomo de carbono ($\frac{Z_v}{r}$, com $Z_v=4$). Verifica-se que as pseudofunções não possuem nós e que a partir de um certo raio, a função real e a pseudofunção coincidem. Observa-se também que V_{core} é suave e tende para uma constante quando $r \rightarrow 0$, ao contrário do potencial de Coulomb que tende para menos infinito. \hat{V}_{ion} mostrado consiste somente na parte local, sem considerar o termo $\sum_{m=-l}^l |lm\rangle\langle lm|$.

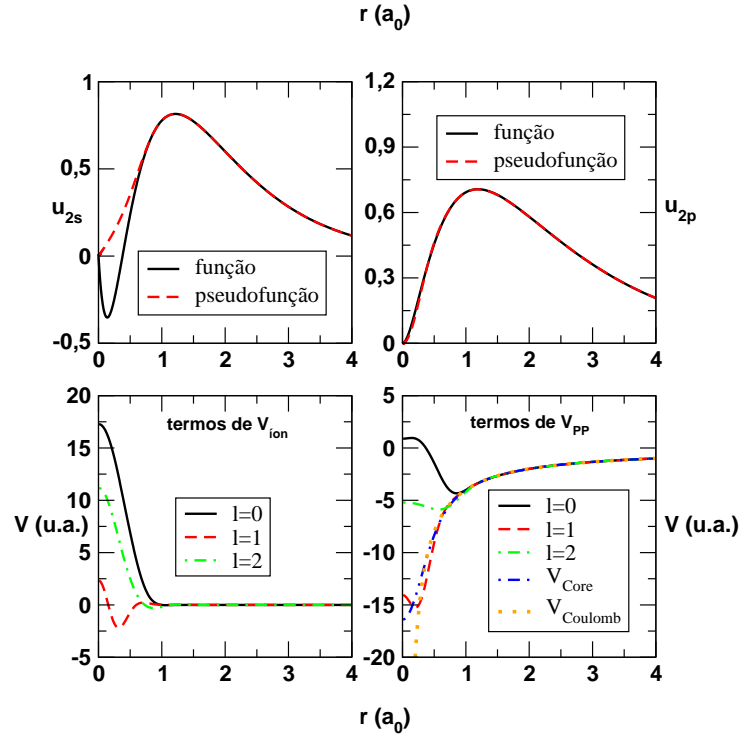


Figura 2.5: Comparação entre as funções de onda radiais reais $2s$ e $2p$ do átomo de carbono com as pseudofunções correspondentes. As pseudofunções não apresentam nós como as funções reais, assim é necessário um número menor de gaussinas para descrevê-las; a partir de um certo raio, funções e pseudofunções coincidem. O pseudopotencial é suave e tende para uma constante quando $r \rightarrow 0$. São mostradas, também para o átomo de carbono, as contribuições de \hat{V}_{ion} (termos de $l=0$, $l=1$ e $l=2$), \hat{V}_{core} , \hat{V}_{PP} e o potencial de Coulomb para os elétrons de valência do átomo de carbono ($\frac{Z_v}{r}$, com $Z_v=4$).

2.6 Aproximação Estático-Troca

(*Static-Exchange-SE*)

A primeira descrição do problema de espalhamento é feita na aproximação estático-troca, a qual considera somente o efeito da interação coulombiana e o efeito de troca. Apesar de não levar em conta a polarização da nuvem eletrônica do alvo, esta aproximação permite identificar a existência de ressonâncias¹⁶, além de ser um cálculo rápido em relação aos cálculos com efeitos de polarização. Esta aproximação (SE) é válida para altas energias, tipicamente acima de 10 eV, quando os efeitos de polarização se tornam menos importantes. A maior energia cinética do elétron incidente diminui o tempo de colisão, não havendo tempo para que ocorram deformações significativas da nuvem eletrônica do alvo, o que justifica a exclusão dos efeitos de polarização neste regime de energia.

Desconsiderando os efeitos de polarização, quando o elétron do contínuo interage com uma molécula, ocorrem dois tipos de interação, a coulombiana e a de troca. A interação coulombiana contribui com o potencial estático atrativo¹⁷ originado pelas cargas de elétrons e prótons que formam a molécula. Os efeitos repulsivos de troca ocorrem pois o sistema é um conjunto de $(N + 1)$ férmions, o qual deve ser descrito por uma função de onda antissimétrica, tendo assim os efeitos de troca embutidos.

As configurações utilizadas para construir a função de onda de espalhamento na aproximação estático-troca são escritas como

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}_{N+1}[|\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle], \quad (2.106)$$

onde $|\Phi_0\rangle$ é a função de onda do alvo no estado fundamental, $|\phi_m\rangle$ é um orbital vazio do alvo, também chamado de função de uma partícula ou orbital de espalhamento, o qual

¹⁶Na aproximação SE, as ressonâncias se localizam em valores superiores de energia com relação aos valores experimentais.

¹⁷Na ressonância, o elétron do contínuo visita a nuvem eletrônica da molécula; as cargas positivas são pontuais e as cargas negativas correspondem a uma nuvem eletrônica que se estende no espaço. Da lei de Gauss, com uma superfície gaussiana também localizada nas proximidades da molécula, existe uma carga líquida que é positiva e, o potencial estático é atrativo para o elétron.

representa o elétron do contínuo e \mathcal{A}_{N+1} é o operador de antissimetrização para os $(N+1)$ elétrons, dado por

$$\mathcal{A}_{N+1} = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \sum_{q=1}^{(N+1)!} \epsilon_q Q, \quad (2.107)$$

sendo ϵ_q o sinal de permutação e Q é o operador de permutação. O número de configurações $|\chi_m\rangle$ que podem ser obtidas nesta aproximação é igual ao número de orbitais virtuais do alvo.

2.7 Aproximação Estático-Troca mais Polarização (*Static-Exchange plus Polarization-SEP*)

Uma melhor descrição do espalhamento para a região de baixas energias é obtida na aproximação estático-troca mais polarização (SEP). Além das contribuições descritas na aproximação SE, devem ser adicionadas as contribuições relacionadas à polarização da nuvem eletrônica do alvo devido ao elétron incidente. Estes efeitos são importantes quando a energia do elétron incidente é tipicamente menor que 10 eV, de forma que a deformação da nuvem eletrônica da molécula devido ao elétron incidente passa a ter um efeito significativo.

Nas aproximações SE e SEP - no espalhamento elástico - a molécula permanece no estado fundamental durante o processo de colisão. Porém, na aproximação SEP excitações virtuais simples do tipo buraco partícula passam a ser permitidas para ampliar o espaço de configurações e melhorar a flexibilidade variacional da função de onda de espalhamento. Excitações simples do tipo buraco-partícula consistem na promoção de um elétron de um orbital ocupado (nele se faz o buraco quando se retira o elétron, rendendo o nome de orbital de buraco) para um orbital vazio (nele se coloca o elétron, portanto sendo chamado de orbital de partícula). Estas excitações são virtuais pois são energeticamente inacessíveis de tal forma que após o processo de colisão a molécula retorna ao estado inicial.

A construção das configurações SEP é feita da seguinte forma:

$$|\chi_{im}^j\rangle = \mathcal{A}_{N+1}[|\Phi_i^j\rangle \otimes |\phi_m\rangle], \quad (2.108)$$

onde \mathcal{A}_{N+1} é o mesmo operador da eq. (2.107), $|\Phi_i^j\rangle$ representa a função de onda da molécula com uma excitação virtual simples do i -ésimo orbital de buraco para o j -ésimo orbital de partícula e $|\phi_m\rangle$ representa o orbital de espalhamento. A princípio, podem ser feitas todas as excitações simples possíveis do tipo buraco-partícula. Porém, isso tornaria os custos computacionais bastante elevados e aumentaria o tempo de processamento necessário.

Para contornar este problema, realiza-se uma escolha. Dos orbitais de partícula e de espalhamento, escolhe-se alguns que serão utilizados para criar as configurações, limitando-as em número. Este critério consiste em permitir somente as excitações simples mais prováveis. Estas são, em termos intuitivos de teoria de perturbação, aquelas que envolvem orbitais de buraco e de partícula que sejam energeticamente mais próximos. Para tanto, pode-se estabelecer um critério de corte baseado em energia para os orbitais de buraco e para os orbitais de partícula. Por exemplo, podem ser feitas excitações de todos os orbitais de buraco para todos os orbitais de partícula que possuam autovalor de energia menor que o valor do critério de corte. Ao invés de utilizar o autovalor de energia como critério de corte, também é possível adotar um critério ordinário; por exemplo, fazendo excitações de todos os orbitais de buraco para um número n dos primeiros orbitais de partícula e considerar também estes n como orbitais de espalhamento. Assim, são utilizadas da ordem de milhares de configurações $|\chi_m\rangle$ nos cálculos SEP.

Para os cálculos com efeitos de polarização são usados orbitais diferentes dos orbitais virtuais (VO, *virtual orbitals*, do inglês) advindos do cálculo Hartree-Fock do alvo. Nesta tese são empregados, como orbitais de partícula e de espalhamento, os orbitais virtuais modificados¹⁸ [83] (MVOs, *Modified Virtual Orbitals*, do inglês) e os orbitais virtuais melhorados¹⁹ (IVOs, *Improved Virtual Orbitals*, do inglês) [84] descritos no Apêndice I. A

¹⁸MVOs são gerados para o campo de um cátion de carga +2, +4, +6, etc, sendo orbitais localizados na molécula, descrevendo bem processos ressonantes.

¹⁹IVOs são gerados para o campo de (N-1) elétrons e são boas aproximações para estados excitados.

utilização destes orbitais permite descrever os mesmos resultados com um número menor de configurações em comparação com a utilização dos VOs.

2.8 Mudança do Referencial da Molécula para o Referencial do Laboratório

Como mudança de referencial, nesta seção, entende-se a realização de uma rotação na amplitude de espalhamento e não uma mudança de referencial no sentido usual. O espalhamento de um elétron com momento linear inicial (final) \vec{k}_i (\vec{k}_f) por uma molécula cujo estado inicial (final) é $|\Phi_i\rangle$ ($|\Phi_f\rangle$) foi descrito no referencial da molécula (*body-frame*, do inglês). Isto permite o uso da simetria do sistema para facilitar os cálculos, por exemplo diminuindo o número de elementos de matriz a serem calculados. Desta forma a amplitude de espalhamento obtida está no referencial da molécula. Porém, para que os resultados calculados possam ser comparados com os resultados experimentais, é preciso escrever a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório [85] (*lab-frame*, do inglês). Assim sendo, é realizada uma transformação do referencial da molécula, onde foi obtida a amplitude de espalhamento f^B , para o referencial do laboratório, onde a incidência é colocada por convenção na direção z' , passando agora a ser f^L .

As ideias principais usadas nesta mudança de referenciais estão associadas à expansão da amplitude de espalhamento em termos de ondas parciais e da utilização de matrizes de rotação de Wigner [86]. A transformação inicia-se escrevendo a amplitude de espalhamento da eq. (2.85), aqui repetida, a qual se encontra no referencial da molécula (*body-frame*),

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}^B = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{m,n} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.109)$$

onde o índice i (f) indica o estado inicial (final), de forma que $S_{\vec{k}_i}$ ($S_{\vec{k}_f}$) é o produto do estado inicial (final) do alvo e uma onda plana com vetor de onda \vec{k}_i (\vec{k}_f). $\{|\chi_m\rangle\}$ é o conjunto de configurações de $(N+1)$ partículas utilizado na expansão da função de onda

de espalhamento. Escrevendo a amplitude de espalhamento em termos dos vetores de onda, obtém-se

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}^B = \langle \hat{k}_f | f_{k_f, k_i} | \hat{k}_i \rangle. \quad (2.110)$$

O primeiro passo para realizar a mudança de referencial é efetuar uma rotação de Euler no referencial da molécula que se encontra no sistema de coordenadas (x, y, z) para o referencial do laboratório com um novo sistema de coordenadas (x', y', z') . Para tanto, a amplitude de espalhamento é expandida em ondas parciais, até um valor de ℓ_{max} que garanta a convergência²⁰, utilizando como conjunto de funções de base os harmônicos esféricos,

$$f_{\vec{k}_f, \hat{k}_i}^B = \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} f_{k_f, \vec{k}_i}^{\ell m} Y_{\ell}^m(\hat{k}_f), \quad (2.111)$$

com

$$Y_{\ell}^m(\hat{k}_f) = \langle \hat{k}_f | \ell m \rangle \quad (2.112)$$

e,

$$f_{k_f, \vec{k}_i}^{\ell m} = \langle \ell m | f_{k_f, k_i}^B | \hat{k}_i \rangle = \int d\vec{k}_f Y_{\ell}^{m*}(\vec{k}_f) f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}^B. \quad (2.113)$$

Os ângulos de Euler usados na rotação são $\alpha = \phi_i$, $\beta = \theta_i$ e $\gamma = 0$, como representado na figura 2.6.

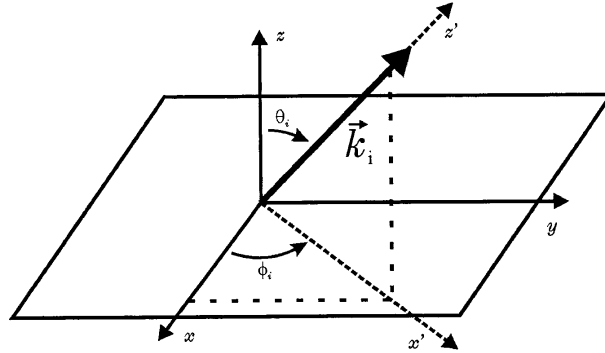


Figura 2.6: Rotações de Euler realizadas do referencial da molécula (x, y, z) para o referencial do laboratório (x', y', z') . O vetor \vec{k}_i mostra a direção de incidência do elétron no referencial do laboratório.

²⁰Tipicamente, temos $\ell_{max} = 10$.

As matrizes de rotação de Wigner,

$$D_{mm'}^{(\ell)}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.114)$$

são utilizadas para rodar os harmônicos esféricos da seguinte forma:

$$Y_{\ell}^{m'}(\hat{k}_f') = \sum_{\mu=-\ell}^{\ell} D_{\mu m'}^{(\ell)}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{\ell}^{\mu}(\hat{k}_f). \quad (2.115)$$

Assim, a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório passa a ser escrita como

$$f_{\vec{k}_f', \vec{k}_i}^L = \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \sum_{\mu=-\ell}^{\ell} f_{\ell m}^B(k_f, \vec{k}_i) D_{m\mu}^{(\ell)*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{\ell}^{\mu}(\hat{k}_f'). \quad (2.116)$$

A seção de choque no referencial do laboratório é

$$\sigma(\theta', \phi', k_i, k_f) = \frac{k_f}{4\pi k_i} \int d\hat{k}_i |f_{\vec{k}_f', \vec{k}_i}^L|^2. \quad (2.117)$$

Como os cálculos aqui realizados são para espalhamento elástico, tem-se $k_i = k_f$, de forma que a expressão se simplifica para:

$$\sigma(\theta', \phi', k_i, k_f) = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{k}_i |f_{\vec{k}_f', \vec{k}_i}^L|^2. \quad (2.118)$$

Em um gás, as moléculas estão orientadas aleatoriamente, por isso é feita a integração nos ângulos de incidência \hat{k}_i na eq. (2.117), o que corresponde a fazer uma média sobre as orientações da molécula. Isso é equivalente a manter a molécula fixa e variar a direção do elétron incidente, de forma que este incida sobre todas as orientações espaciais da molécula. Também são feitas uma média sobre o ângulo azimutal ϕ' e outra média sobre os estados iniciais de spin do elétron incidente, além de uma soma sobre os estados finais de spin.

Em resumo, uma vez obtida a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório, sua relação com a seções de choque são as seguintes:

- Seção de choque diferencial

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = |f_{\vec{k}_f', \vec{k}_i}^L|^2, \quad (2.119)$$

- Seção de choque integral

$$\sigma_{SCI} = \int_{\Omega} d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = 2\pi \int_0^{\pi} d\theta \sin(\theta) |f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}^L|^2, \quad (2.120)$$

- Seção de choque de transferência de momento

$$\sigma_{SCTM} = \int d\Omega (1 - \cos(\theta)) \frac{d\sigma}{d\Omega} = 2\pi \int_0^{\pi} d\theta \sin(\theta) (1 - \cos(\theta)) |f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}^L|^2. \quad (2.121)$$

Capítulo 3

Complexo $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$

3.1 Introdução

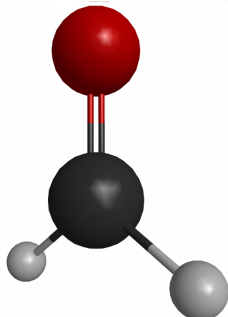
A descoberta de Boudaïffa *et al.* [6], de que elétrons secundários de baixa energia causam quebras de simples fita e dupla fita na cadeia de DNA, motivou vários estudos teóricos e experimentais sobre colisões de elétrons com moléculas que possuem relevância biológica. Considerando que o corpo humano, por exemplo, possui cerca de 60% em massa de água, é interessante avaliar efeitos que a água pode causar em processos de espalhamento de elétrons por moléculas de relevância biológica. Como o processo de DEA depende do aprisionamento do elétron de baixa energia e formação de uma ressonância, é importante observar o que ocorre com esta ressonância devido a efeitos de microssolvatação. Mais especificamente, qual a diferença na posição em energia da ressonância quando se passa da fase gasosa para um sistema microssolvatado.

A inclusão explícita de moléculas de água ligadas via ligação de hidrogênio a um determinado alvo e, a realização de cálculos de espalhamento para este complexo alvo-águas é bastante onerosa computacionalmente. Portanto, devido a estas limitações, o estudo da microssolvatação realizado nesta tese se inicia considerando um sistema com

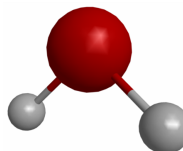
apenas uma molécula de água ligada via ligação de hidrogênio a um alvo. A existência de uma ressonância π^* ao redor de 1 eV [55, 56] para o espalhamento de elétrons pela molécula de formaldeído (CH_2O) em fase gasosa, fez com que este fosse o alvo escolhido. O espalhamento de elétrons pelo complexo $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ deve fornecer tendências da influência da água na ressonância π^* do formaldeído. Além da microssolvatação, o complexo $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ explora o fato de o formaldeído possuir uma ressonância π^* em baixa energia e a água possuir uma ressonância σ^* suave ao redor de 10 eV, bem como a ligação de hidrogênio entre as moléculas, como existente no DNA mostrado na figura 1.3. Esta é a primeira proposta de cálculos de espalhamento de elétrons incluindo efeitos de microssolvatação.

Neste capítulo são apresentadas seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia pelo complexo $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$. As quatro estruturas do complexo estudadas foram geradas via simulação de Monte Carlo clássica com efeitos de temperatura [57] pelo Prof. Sylvio Canuto e, são mostradas na figura 3.1. Esta forma de gerar as estruturas apresenta vantagens com relação a um processo de otimização de geometria em um cálculo de estrutura eletrônica. Permite-se, naquelas simulações, que todo o espaço de configurações acessíveis (para a orientação relativa entre as moléculas de água e formaldeído) seja visitado. Desta forma é gerado um número grande de estruturas, dentre as quais são selecionadas as que são estatisticamente relevantes. Como realizar cálculos de espalhamento para centenas ou dezenas de estruturas não é viável devido ao custo computacional - espaço em disco, espaço em memória RAM e tempo de processamento - apenas algumas estruturas dentre as estatisticamente relevantes foram selecionadas. O critério empregado foi a diferença geométrica entre as estruturas; optou-se pelas estruturas que fossem mais diferentes entre si. Quanto mais diferentes geometricamente forem as estruturas, maiores diferenças são esperadas nas seções de choque. Para os cálculos de espalhamento, foi empregado o método Schwinger multicanal [50, 51, 52] com pseudopotenciais [53] nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização para energias variando de 0,1 eV até 20 eV.

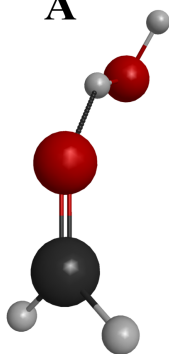
Formaldeído



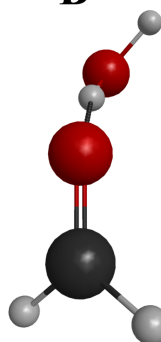
Água



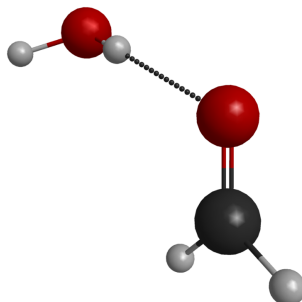
A



B



C



D

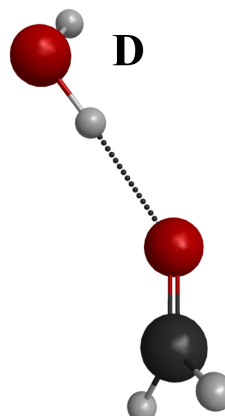


Figura 3.1: Estrutura geométrica da molécula de formaldeído, molécula de água e quatro possíveis estruturas do complexo $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$, a saber: **A**, **B**, **C** e **D**. Os complexos apresentam diferentes orientações relativas entre as moléculas de formaldeído e de água e diferentes comprimentos para a ligação de hidrogênio. A representação gráfica das estruturas foi gerada usando o programa MacMolPlt [87].

3.2 Procedimentos Computacionais

O conjunto de funções gaussianas-cartesianas (expoentes da eq. (2.88), tipos e centros) utilizado nos cálculos Hartree-Fock do alvo e nos cálculos de espalhamento é mostrado nas tabelas 3.1 e 3.2. Este conjunto de funções gaussianas-cartesianas para os átomos de C e de O foi gerado segundo o processo descrito na referência [82]. As funções usadas para os átomos de H foram geradas por Dunning [88] e acrescidas de uma função do tipo p para aumentar esta base. Foram usados os orbitais virtuais melhorados (IVOs, *improved virtual orbitals*, do inglês) para representar os orbitais de partícula¹ e de espalhamento² na construção das configurações utilizadas nos cálculos SEP, como feito na eq. (2.108). Todos os orbitais duplamente ocupados foram usados como orbitais de buraco³. Para as estruturas **A**, **B**, **C** e **D**, figura 3.1, foram usados todos os IVOs com energia menor que 1 hartree, e foram consideradas as excitações com acoplamento de spin singlete e tripleto do alvo, tendo sido obtidas 5409 configurações para cada complexo. Este corresponde ao número de funções de $(N + 1)$ partículas nas eqs. (2.106) e (2.108).

No intuito de descrever os efeitos de polarização para as moléculas de formaldeído e de água no mesmo nível que para o complexo - em termos de manter a mesma base de gaussianas - foram realizados dois tipos diferentes de cálculos:

- i)* moléculas de formaldeído e de água isoladas, no grupo pontual C_{2v} , sem centros extras;
- ii)* usando a estrutura geométrica do complexo **A**. Para a molécula de formaldeído, mantiveram-se as funções de base dos átomos da molécula de água porém, estes passam a ser centros extras sem carga. Para a molécula de água, foram mantidas as funções de base dos átomos da molécula de formaldeído, mas estes agora são centros extras sem carga. Para as moléculas CH_2O e H_2O , a inclusão destes centros extras acaba com a simetria e, estas passam a pertencer ao grupo pontual C_1 .

¹Orbitais de partícula são orbitais vazios para os quais o elétron é promovido quando excitado.

²Orbitais de espalhamento são orbitais vazios acessíveis para o elétron do contínuo.

³Orbitais de buraco são orbitais duplamente ocupados dos quais se retira o elétron quando é feita a excitação simples.

Tabela 3.1: Conjunto de funções de base atômica não contraídas do tipo s , p e d para os átomos de carbono e oxigênio.

	<i>carbono</i>	<i>oxigênio</i>
<i>tipo</i>	<i>expoente</i>	<i>expoente</i>
s	12,49628	16,05878
s	2,470286	5,920242
s	0,614028	1,034907
s	0,184028	0,316843
s	0,039982	0,065203
p	5,228869	10,14127
p	1,592058	2,783023
p	0,568612	0,841010
p	0,210326	0,232940
p	0,072250	0,052211
d	1,794795	1,698204
d	0,420257	0,455259
d	0,101114	0,146894

Para a molécula CH_2O , na abordagem (i), o espaço de configurações SEP foi construído utilizando excitações com acoplamento de spin singlete e tripleto do alvo para as simetrias⁴ A_1 , B_2 e A_2 . Foram usados IVOs com energias menores que 10 hartrees como orbitais de partícula e espalhamento obtendo-se 6391 configurações para a simetria A_1 , 5822 configurações para a simetria B_2 , e 4885 configurações para a simetria A_2 . Para a simetria B_1 - esta é a simetria ressonante do formaldeído - foram usadas somente excitações com acoplamento de spin singlete do alvo na construção do espaço de configurações, resultando em 2753 configurações, com um total de 19851 configurações para o CH_2O .

⁴Em espalhamento, é comum utilizar o termo *simetria* para designar uma *representação irredutível* de um grupo pontual. A_1 , B_2 , B_1 e A_2 são as representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v}

Tabela 3.2: Conjunto de funções de base atômica contraídas para o átomo de hidrogênio. Este conjunto de funções de base foi gerado por Dunning [88], exceto a função p .

<i>tipo</i>	<i>expoente</i>	<i>coeficiente</i>
s	13,3615	0,130844
s	2,0133	0,921539
s	0,4538	1,0
s	0,1233	1,0
p	0,7500	1,0

Esta última restrição permite evitar problemas de supercorrelação, a qual consiste em situações onde os efeitos de polarização acabam fazendo com que a posição em energia da ressonância seja inferior à posição experimental; em certos casos, pode ocorrer da ressonância passar mesmo a um estado ligado. Para a molécula H_2O , na abordagem (i), foram usadas excitações com acoplamento de spin singlete e tripleto do alvo para a construção do espaço de configurações SEP. Todos os IVOs foram usados aqui como orbitais de partícula e espalhamento, resultando em 2112 configurações para a simetria A_1 , 1737 configurações para a simetria B_1 , 1981 configurações para a simetria B_2 , 1612 configurações para a simetria A_2 , dando um total de 7442 configurações.

No caso da molécula CH_2O , na abordagem (ii), foram usadas excitações com acoplamento de spin singlete e tripleto do alvo para a construção do espaço de configurações SEP e os mesmos IVOs como nos complexos (energia menor que 1 hartree), resultando em um total de 4497 configurações para a simetria⁵ A , sendo este também o número total de configurações para a molécula. Para a molécula H_2O , na abordagem (ii), foram usadas excitações com acoplamento de spin singlete e tripleto do alvo para a construção do espaço de configurações SEP e, os mesmos IVOs como nos complexos, resultando em 3489 configurações para a simetria A , sendo este também o número total de configurações para a molécula.

⁵O grupo pontual C_1 possui uma única representação irredutível denominada A .

Os valores dos momentos de dipolo elétrico permanente calculados da molécula de água são 2,006 D sem centros extras, 1,954 D com centros extras e o valor experimental é 1,850 D [89]. As diferenças entre os valores calculados e os experimentais se deve principalmente ao cálculo ter sido realizado na aproximação de Hartree-Fock, a qual apresenta algumas limitações para esta propriedade [46]. Para o formaldeído tem-se os valores de 2,926 D sem centros extras, 2,928 D com centros extras e o valor experimental é 2,330 [89]. Para os complexos, os valores calculados são, **A**=3,322 D, **B**=4,440 D, **C**=4,838 D e **D**=4,145 D respectivamente. Moléculas e sistemas que apresentam momento de dipolo elétrico permanente espalham mais elétrons a baixos ângulos devido ao longo alcance do potencial dipolar. Na seção de choque diferencial, existe uma característica típica de moléculas polares que é a divergência da seção de choque para baixos ângulos de espalhamento. Como o método Schwinger multicanal trabalha com funções de quadrado integrável, o alcance do potencial de dipolo é truncado, uma vez que o alcance deste depende do alcance das funções de base. Eventualmente a inclusão de funções de base difusas em centros extras ajuda a aumentar o alcance do potencial.

A inclusão da contribuição do momento de dipolo elétrico permanente da molécula ao espalhamento pode ser feita através do processo *Born closure*, como no caso da molécula C_2H_4O [90]. Esta técnica consiste em expandir a amplitude de espalhamento do método Schwinger multicanal, truncá-la em um determinado ℓ_{SMC} e, para valores de $\ell > \ell_{SMC}$ computar as contribuições da amplitude de espalhamento calculada através da primeira aproximação de Born para um dipolo pontual com o mesmo valor do momento de dipolo permanente da molécula ou sistema. Como o potencial do dipolo elétrico é de longo alcance e potencial da ressonância (no sentido de uma analogia apenas) é de curto alcance, o momento de dipolo não afeta a posição em energia da ressonância. Apesar dos valores elevados do momento de dipolo elétrico permanente dos complexos, o procedimento *Born closure* não será feito uma vez que a ênfase do estudo está nas ressonâncias.

3.3 Resultados e Discussão

Na figura 3.2 é mostrada a seção de choque de transferência de momento para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de água com e sem centros extras nas aproximações SE e SEP. Optou-se por mostrar a seção de choque de transferência de momento porque o efeito do momento de dipolo elétrico na magnitude desta é menor devido ao termo $(1 - \cos(\theta))$ que é integrado junto com a seção de choque diferencial. Em ambas as aproximações, existe uma estrutura larga em energia ao redor de 10 eV e também um forte aumento da magnitude da seção de choque quando a energia tende para zero. A estrutura ao redor de 10 eV também aparece nos resultados experimentais e teóricos de Khakoo *et al.* [91].

O aumento de magnitude da seção de choque quando a energia do elétron incidente tende a zero é característico de moléculas que possuem momento de dipolo elétrico permanente. Na aproximação SE, os cálculos com centros extras descrevem melhor esta característica, em concordância com o fato do conjunto de funções base de uma partícula utilizado ser maior. Já na aproximação SEP, o cálculo sem centros extras é mais adequado; o cálculo SEP sem centros extras trata cada simetria da molécula separadamente, assim o conjunto de funções de base de $(N + 1)$ partículas é mais amplo que no caso com centros extras. Assim, a polarização descreve melhor os efeitos de longo alcance do que a inclusão dos centros extras. Ao redor de 10 eV existe uma ressonância suave do tipo σ^* , a qual não sofre alteração significativa tanto quando se compara cálculos SE e SEP ou cálculos sem e com centros extras. As diferenças nas diferentes aproximações são bastante grandes ao redor de 0,1 eV; nesta região a influência do momento de dipolo permanente da molécula é dominante.

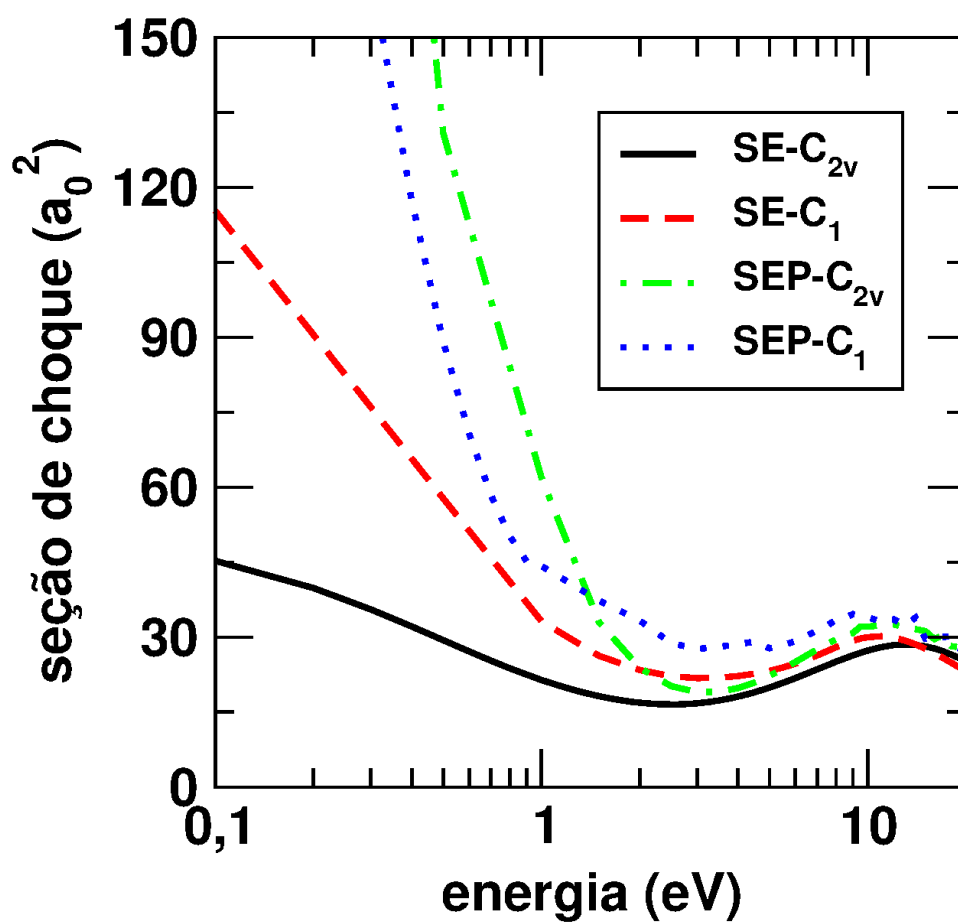


Figura 3.2: Seção de choque de transferência de momento para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de água nas aproximações SE e SEP. Para ambas as aproximações foram realizados cálculos sem centros extras (no grupo pontual C_{2v}) e com centros extras (no grupo pontual C_1) adicionando funções gaussianas nestes centros. Existe um forte aumento da magnitude da seção de choque para baixas energias e uma estrutura suave ao redor de 10 eV, em concordância com os resultados de Khakoo *et al.* [91]

Para o formaldeído, como mostrado na figura 3.3, existe uma ressonância de forma π^* ao redor de 2,5 eV nos cálculos SE, a qual move-se para ao redor de 1 eV com a inclusão dos efeitos de polarização, cálculos SEP. Estes resultados apresentam bom acordo com resultados prévios da literatura de Rescigno *et al.* [92] usando o método Kohn complexo e Kaur e Baluja [93] usando o método da matriz R, com relação a posição desta ressonância, a qual é relatada por ambos ao redor de 1 eV. A partir de 5 eV, nos cálculos SEP, existem algumas estruturas que são pseudoressonâncias. Estas estruturas ocorrem como efeito de canais fechados (lembrando que os cálculos aqui realizados são monocanal elástico) que deveriam estar abertos. Por exemplo, a partir de certas energias do elétron incidente, já pode ocorrer excitação eletrônica da molécula. Porém, este canal não está acessível. A realização de um cálculo multicanal elimina estas pseudoressonâncias, como mostrado no caso do espalhamento de elétrons pela molécula de furano no trabalho de da Costa *et al.* [94].

A pequena diferença entre os resultados SEP sem centros extras (C_{2v}) e com centros extras (C_1) se deve ao fato de a polarização ser tratada por simetrias. Para o caso C_{2v} , cada uma das quatro simetrias é calculada separadamente, já no caso C_1 , existe apenas uma simetria a ser tratada. Assim sendo, a descrição da polarização no grupo pontual C_{2v} é melhor que no grupo pontual C_1 . Os cálculos SEP- C_{2v} indicam a posição do pico da ressonância como sendo 1 eV, obtendo-se assim excelente acordo quantitativo com a literatura.

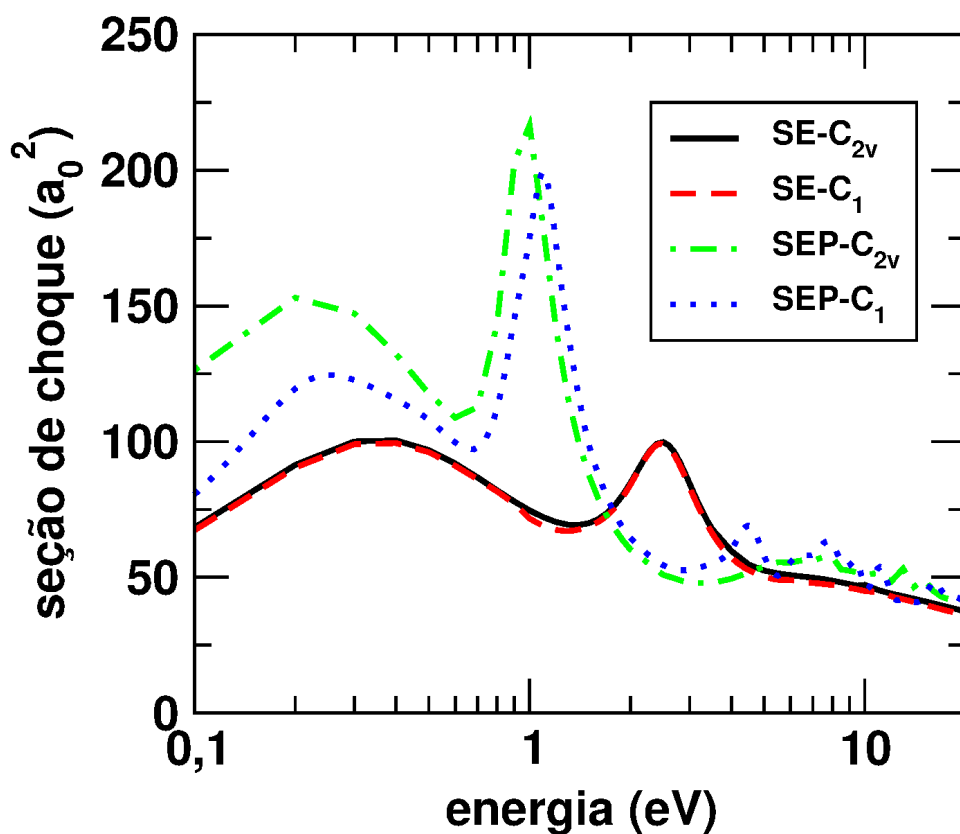


Figura 3.3: Seção de choque de transferência de momento para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de formaldeído nas aproximações SE e SEP. Para ambas as aproximações foram realizados cálculos sem centros extras (no grupo pontual C_{2v}) e com centros extras (no grupo pontual C_1) adicionando funções gaussianas nestes centros. Existe uma ressonância de forma ao redor de 2,5 eV na aproximação SE e, com a inclusão dos efeitos de polarização (cálculos SEP), esta estrutura desloca-se para ao redor de 1 eV. Existe uma pequena diferença na posição da ressonância, de cerca de 0,1 eV, entre os cálculos SEP nos grupos pontuais C_{2v} e C_1 . Esta diferença se deve ao fato de para os cálculos sem centros extras, no grupo pontual C_{2v} , cada simetria é polarizada separadamente; nos cálculos no grupo pontual C_1 existe apenas uma simetria.

Devido à limitações inerentes ao uso de funções de quadrado integrável, não é possível descrever adequadamente a seção de choque do formaldeído para energias menores que 1 eV, onde esta apresenta um forte aumento de magnitude devido ao momento de dipolo elétrico permanente da molécula. Neste ponto, não obteve-se acordo com os resultados existentes [92, 93]. Este tipo de problema, por exemplo, pode ser resolvido em partes com a inclusão de centros extras com funções de base. Resultados comparando o método Kohn complexo [92], SMCPP sem centros extras e SMCPP com centros extras que respeitam a simetria da molécula são mostrados na figura 3.4 para a molécula CH_2O . Apesar deste procedimento melhorar a descrição da seção de choque para baixas energias, o custo computacional envolvido aumenta significativamente. Como o interesse desta tese, de forma geral, é focado nas ressonâncias, optou-se por não realizar este tipo de cálculo para as moléculas e complexos.

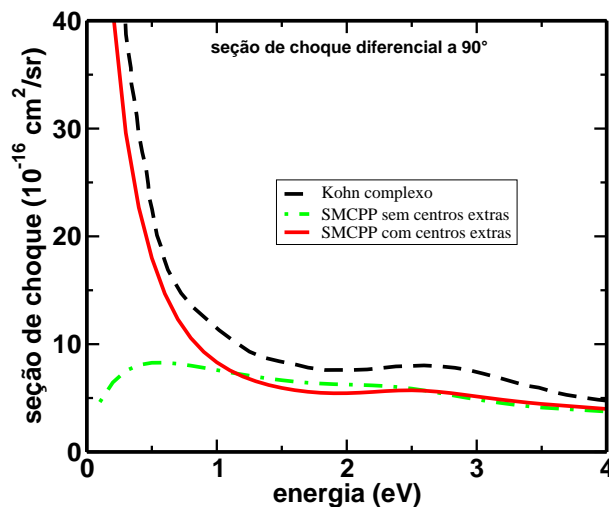


Figura 3.4: Seção de choque diferencial SE a 90° para o espalhamento de elétrons pela molécula CH_2O em função da energia. São comparados os resultados obtidos pelo método Kohn complexo [92], SMCPP sem centros extras e SMCPP com centros extras e funções gaussianas nestes centros. A inclusão dos centros extras ajuda a descrever adequadamente a seção de choque na região de baixas energias pois aumenta o alcance do potencial do dipolo elétrico permanente da molécula. Neste cálculo foram usados centros extras que respeitam a simetria C_{2v} da molécula de formaldeído.

Na figura 3.5 são mostrados os resultados para os quatro complexos **A**, **B**, **C** e **D**. Os complexos apresentam uma ressonância ao redor de 2,0 eV nos cálculos SE, a qual se move para ao redor de 0,4 eV com a inclusão dos efeitos de polarização, cálculos SEP. Esta estrutura é a ressonância de forma π^* oriunda do formaldeído e move-se para uma energia menor nos complexos devido à presença de uma molécula de água. Estes resultados mostram que a presença de uma molécula de água causa um efeito de estabilização da ressonância. Nos cálculos SE e SEP existem algumas pequenas estruturas na seção de choque, que são estruturas espúrias, originárias de eventuais instabilidades numéricas, e também efeitos de canais fechados, que deveriam estar abertos.

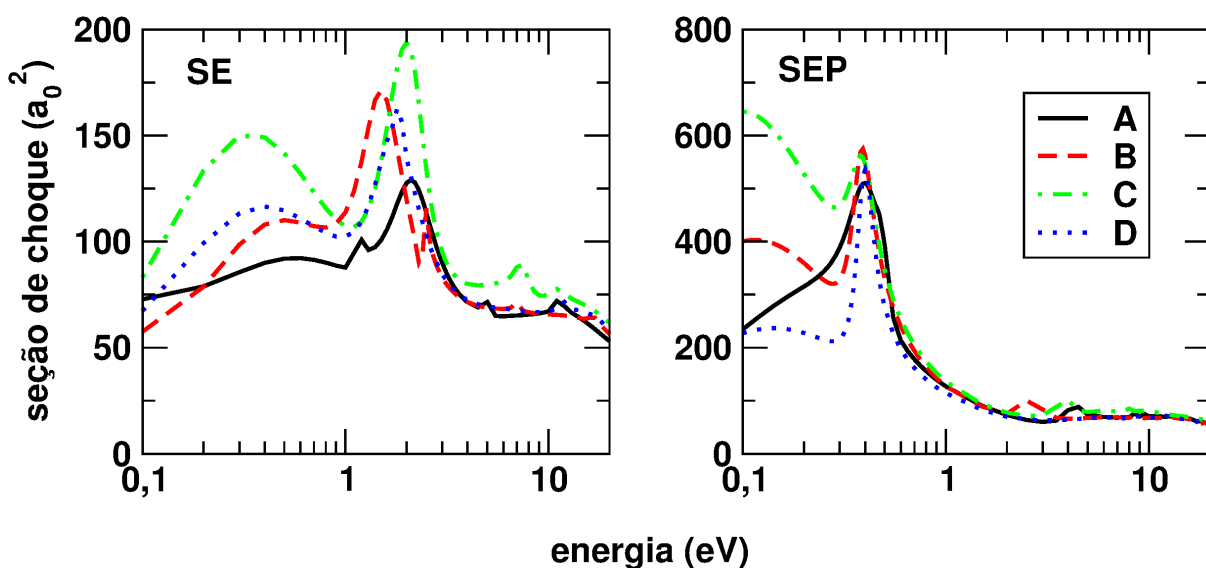


Figura 3.5: Seção de choque de transferência de momento para o espalhamento elástico de elétrons pelos complexos **A**, **B**, **C** e **D** nas aproximações SE (esquerda) e SEP (direita). Na aproximação SE, os quatro complexos apresentam uma ressonância de forma ao redor de 2,0 eV com diferenças perceptíveis em suas formas, sendo também perceptíveis pequenas diferenças na posição em energia do pico da ressonâncias. Nos cálculos SEP a estrutura move-se para ao redor de 0,4 eV, também com diferenças perceptíveis em seus formatos porém, agora a posição em energia dos picos coincide.

No intuito de analisar o caráter π^* da ressonância de forma do formaldeído e dos complexos, foram realizados cálculos de estrutura eletrônica na aproximação de Hartree-Fock usando a base DZV, com o programa GAMESS [95]. Destes cálculos, foram analisados os LUMOs (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, expressão do inglês para orbital molecular não ocupado mais baixo) do formaldeído e dos complexos, cujas representações gráficas são mostradas na figura 3.6. Como esperado, o LUMO do formaldeído apresenta caráter π^* , está localizado na ligação C=O e pertence a simetria B_1 . Para os quatro complexos, os LUMOs apresentam formas similares a forma do LUMO do formaldeído e também se encontram localizados na ligação C=O. Isto indica que a presença da molécula de água não delocaliza o LUMO do formaldeído quando esta molécula no complexo, evidenciando que a ressonância π^* dos complexos se origina da ressonância π^* do formaldeído.

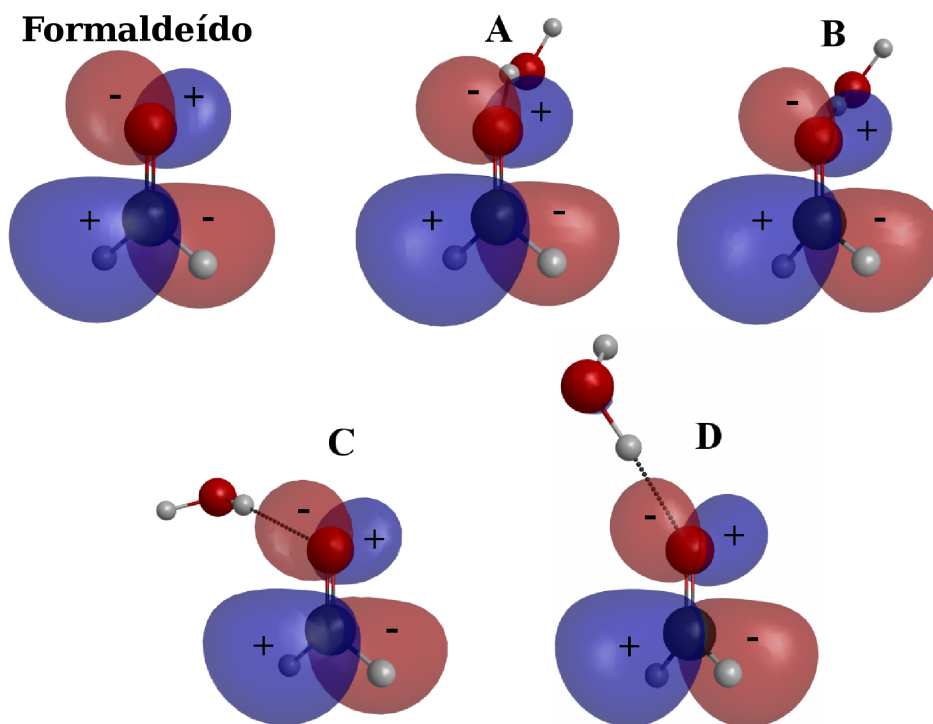


Figura 3.6: Representação gráfica dos LUMOs para a molécula CH_2O e os quatro complexos **A**, **B**, **C** e **D**. O LUMO do formaldeído pertence à simetria B_1 e está localizado ao redor da ligação C=O. Para os quatro complexos os LUMOs possuem forma similar ao LUMO do formaldeído e estão localizados no entorno da ligação C=O.

A estabilização da ressonância pode ser atribuída em parte à polarização que a água causa no formaldeído. Uma forma de avaliar esta contribuição para a estabilização é através de cálculos da polarizabilidade de interação [96] para cada um dos complexos. As polarizabilidades da água, do formaldeído e dos complexos são mostradas na tabela 3.3, obtendo-se bom acordo com os valores experimentais disponíveis na literatura [97]. Não existem resultados experimentais para a polarizabilidade dos complexos. Os valores obtidos para a polarizabilidade de interação variam aproximadamente entre $0,7 a_0^3$ a $1 a_0^3$, valores que são significativos e, corresponde entre 4% e 5% do valor da polarizabilidade dos complexos. Estes cálculos foram realizados conforme descrito no Apêndice I. O aumento da polarizabilidade deixa a nuvem eletrônica do alvo mais suscetível a efeitos de polarização devido ao campo elétrico do elétron incidente; como ao efeito de polarização associa-se um potencial que é atrativo para o elétron, é esperada a estabilização da ressonância. O cálculo mais elaborado de Fileti *et al.* [98] para o cluster otimizado resulta nos seguintes valores (em unidades de a_0^3): $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}=27,01$; $\text{CH}_2\text{O}=17,58$; $\text{CH}_2\text{O}=9,30$; $\alpha_{inter} = 0,13$.

Tabela 3.3: Polarizabilidade experimental (α_{expt}) [97], polarizabilidade calculada (α_{calc}), polarizabilidade de interação (α_{inter}), sinal da carga líquida (q_{liq}), energia de captura (EC) e posição em energia do pico da ressonância na aproximação SEP (E_r^{SEP}). Não existe resultado experimental para a polarizabilidade dos complexos $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$. A polarizabilidade de interação e o sinal da carga líquida não são definidos para as moléculas isoladas.

Sistema	$\alpha_{expt} (a_0^3)$	$\alpha_{calc} (a_0^3)$	$\alpha_{inter} (a_0^3)$	q_{liq}	EC (eV)	$E_r^{SEP} (eV)$
H ₂ O	10,13	9,783			5,257	10 (σ^*)
CH ₂ O	18,69	17,35			2,857	1 (π^*)
A		27,83	0,7011	+	2,367	0,4 (π^*)
B		28,23	1,105	+	1,986	0,4 (π^*)
C		27,86	0,7283	+	2,204	0,4 (π^*)
D		28,06	0,9245	+	2,149	0,4 (π^*)

Outro aspecto a ser observado são as alterações na distribuição de cargas do complexo. A molécula de água em todos os complexos é doadora da ligação de hidrogênio, ou seja, a água entra com o hidrogênio que se liga no oxigênio do formaldeído. Como o orbital que é responsável pela ressonância dos complexos, o LUMO, está localizado na molécula de formaldeído, é interessante avaliar a carga líquida nesta molécula quando ela está formando o complexo. Estas cargas líquidas foram obtidas segundo o processo descrito no Apêndice I. Para todos os sistemas de **A** até **D** a carga líquida na molécula de formaldeído é positiva (sinal + na tabela 3.3), quando considerados os resultados com as bases 3-21G e 6-31G (1d) mostrados na tabela 3.4. Este fato torna o potencial sentido pelo elétron do contínuo mais atrativo, favorecendo a estabilização da ressonância. Esta carga positiva advém da transferência de frações de carga eletrônica da molécula de formaldeído para a molécula de água, a qual passa a ter uma carga líquida negativa de mesma magnitude. Conjuntamente, na tabela 3.3, são mostrados os valores da energia de captura (EC). A energia de captura é definida como sendo o negativo da afinidade eletrônica; esta foi obtida através do teorema de Koopmans [46] de um cálculo Hartree-Fock com a base DZV. A energia de captura dos complexos é menor que a energia de captura do formaldeído, indicando que as ressonâncias dos complexos devem apresentar a tendência a estabilização.

Tabela 3.4: Carga líquida (em unidades de $10^{-2} e$) na moléculas CH_2O do complexo $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ obtida para cálculos com diversos conjuntos de funções de base atômica.

Base	$q_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{A}}$	$q_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{B}}$	$q_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{C}}$	$q_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{D}}$
3-21G	+3,618	+5,473	+4,710	+4,175
6-31G (1d)	+1,749	+2,397	+2,429	+1,857
DZV	+1,429	+2,642	+2,032	+1,588
aug-cc-PVDz	-2,294	-6,752	-2,628	-4,052
aug-cc-PVTz	+0,7216	+6,765	+1,402	+0,3232

A estrutura suave ao redor de 10 eV que aparece na seção de choque para o espalhamento de elétrons pela molécula de água não aparece nas seções de choque dos complexos. Dois fatos podem contribuir concomitantemente para isso. Primeiro, a água fica carregada negativamente, o que pode desestabilizar a ressonância e deslocá-la para maiores energias. Segundo, o pico desta estrutura na seção de choque tem magnitude da ordem de $30 a_0^2$ e, o background da seção de choque dos complexos é da ordem de $100 a_0^2$, sendo possível que a estrutura seja mascarada na seção de choque dos complexos.

Uma forma de computar efeitos de polarização de um solvente sobre um sistema é através do modelo do contínuo polarizável (PCM, *Polarizable Continuum Model*, do inglês), uma revisão destes métodos é feita em [99]. A base do PCM é, ao invés de descrever individualmente as moléculas do solvente e as suas interações com o soluto, descrever o solvente como um contínuo polarizável dielétrico que interage com o soluto. Esta abordagem reduz significativamente o esforço computacional necessário para estudar problemas de solvatação, por exemplo. Dentro deste espírito, Varella [100] implementou o PCM no método Schwinger multicanal e realizou cálculos para a molécula de formaldeído na fase gasosa e solvatada com o PCM. Seus resultados com o PCM mostram uma tendência a estabilização da ressonância, a qual fica localizada ao redor de 0,9 eV enquanto a ressonância para a molécula na fase gasosa está localizada ao redor de 1,1 eV, também segundo seus resultados. Embora a magnitude do deslocamento da ressonância para menores valores de energia tenha sido diferente da obtida nos cálculos deste capítulo, a tendência de estabilização também foi verificada. A abordagem via PCM indica que existe um efeito exclusivamente de polarização solvente-soluto. A afirmação anterior baseia-se no fato de que no PCM não existem cargas que poderiam migrar para a molécula de formaldeído e deixá-la com uma carga líquida positiva, o que também favoreceria a estabilização da ressonância.

3.4 Conclusões

Foram apresentadas seções de choque de transferência de momento para as quatro diferentes estruturas dos complexos formaldeído-água ligados por ligações de hidrogênio. Também foram calculadas seções de choque para as moléculas isoladas de formaldeído e água. A molécula de formaldeído apresenta uma ressonância de forma ao redor de 1 eV na aproximação SEP e a molécula de água apresenta uma estrutura suave ao redor de 10 eV e também um grande aumento da seção de choque a medida que a energia diminui. Os complexos apresentam uma ressonância ao redor de 0,4 eV advinda da molécula de formaldeído. A posição da ressonância se desloca para energias menores nos complexos devido a presença da molécula de água e argumenta-se que a origem deste efeito se deve à polarização do formaldeído devido a presença da molécula de água; também contribui para a estabilização da ressonância a carga líquida positiva na molécula de formaldeído que forma o complexo. Como as ressonâncias mediam os processos de DEA no DNA, a captura do elétron é local e o DNA está em um meio que pode ser dito aquoso, é possível que a presença de moléculas de água afete a energia na qual ocorrem estas ressonâncias. Por exemplo, uma ressonância de uma base do DNA pode vir a ocorrer para um menor valor da energia de um elétron secundário que venha a ser espalhado por esta base. Deste fato presume-se que elétrons de mais baixa energia podem iniciar um processo de DEA no DNA caso a influência da água seja a mesma que para a molécula de formaldeído. Apesar de ser um sistema pequeno quando comparado com o DNA ou mesmo com as suas bases, o complexo formaldeído-água traz resultados interessantes e que impelem a colocação de outras questões como, por exemplo, quais são os efeitos da inclusão de mais de uma molécula de água ligada a um determinado sistema. O conjunto de resultados deste capítulo foi publicado na referência [58].

Capítulo 4

Complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$, com $n=1, 2$

4.1 Introdução

Realizar cálculos de espalhamento que levem em conta os efeitos de fase condensada e de microssolvatação foi uma motivação surgida com o trabalho de Boudaïffa *et al.* [6], o qual foi realizado em fase condensada. Os efeitos de microssolvatação são importantes pois o DNA se encontra em um meio aquoso e devem existir moléculas de água adsorvidas na sua estrutura. Realizar cálculos de espalhamento de elétrons para um sistema que possui uma ressonância π^* em baixa energia interagindo com mais do que uma molécula de água é um passo importante a ser realizado. O ácido fórmico é o ácido orgânico mais simples, tornando-se assim uma molécula interessante para a realização de diversos tipos de estudos. Esta molécula possui ligações simples e duplas, uma ressonância π^* ao redor de 1,9 eV para o espalhamento de elétrons além de um processo de DEA verificado experimentalmente [63, 64]. A ressonância π^* foi exaustivamente estudada tanto teórica quanto experimentalmente [13, 14, 15, 59, 60, 61, 62, 65]. O ácido fórmico é um

bom modelo para estudar o problema de dissociação pelo elétron aprisionado (DEA), uma vez que apresenta uma ressonância π^* a baixa energia. Gallup *et al.* e Rescigno *et al.* apresentaram cada qual um modelo de como acontece o processo de DEA [13] sem chegar a um consenso. Por todos estes motivos, resolveu-se estudar o espalhamento de elétrons por um complexo formado por uma molécula de ácido fórmico ligado a uma e a duas moléculas de água, $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$, com $n=1, 2$.

Este capítulo visa ser uma extensão do capítulo anterior, sobre o espalhamento de elétrons pelo complexo $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$, uma vez que o tema microssolvatação em cálculos de espalhamento continua a ser abordado. A molécula de ácido fórmico será ligada, por ligação de hidrogênio, a uma ou duas moléculas de água. Para estes complexos serão realizados cálculos de espalhamento de elétrons, cujo objetivo principal é avaliar a influência das moléculas de água na ressonância π^* do HCOOH . Aparentemente existe uma competição, estabilização devido a polarização *versus* desestabilização devido à carga líquida negativa na molécula HCOOH que pode ser verificada nestes complexos.

São apresentadas seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia pelos complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$, com $n=1, 2$. As estruturas dos complexos foram geradas pelos Professores Kaline Coutinho e Sylvio Canuto através da simulação de Monte Carlo clássica com efeitos de temperatura [57]. Para o ácido fórmico, foram geradas estruturas com os rotâmeros *trans* e *cis* uma vez que ambos são estáveis, as estruturas geométricas dos rotâmeros são mostradas na figura 4.1. O rotâmero *trans* possui um menor valor para o momento de dipolo elétrico permanente que o rotâmero *cis*, tipicamente 1,74 D contra 4,46 D [101]. Do conjunto de estruturas estatisticamente representativas (da ordem de algumas dezenas), foram selecionadas apenas algumas para a realização dos cálculos de espalhamento, como mostrado nas figuras 4.2 e 4.3. Os complexos **A**, **B**, **C**, **G**, **H** e **I** foram gerados utilizando o rotâmero *trans* do ácido fórmico, enquanto os complexos **D**, **E**, **F**, **J**, **K** e **L** foram gerados utilizando o rotâmero *cis* do ácido fórmico.

A realização de cálculos de espalhamento para algumas dezenas de complexos acaba se tornando inviável devido aos altos custos computacionais envolvidos (uso de memória RAM, espaço em disco e tempo de processamento). Do conjunto de estruturas que são estatisticamente representativas, foi feita uma seleção cujo critério foi a maior diferença geométrica entre as estruturas; por exemplo, as moléculas de água ligando em diferentes átomos e as próprias orientações relativas entre as moléculas que formam os complexos. Espera-se que quanto mais diferenças existirem entre as estruturas, mais diferenciadas sejam as seções de choque. Para os cálculos de espalhamento foi empregado o método Schwinger multicanal [50, 51, 52] com pseudopotenciais [53] nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização para energias variando de 0,5 eV até 6 eV. Também foram realizados cálculos de estrutura eletrônica com o intuito de auxiliar na interpretação dos resultados obtidos nos cálculos de espalhamento.

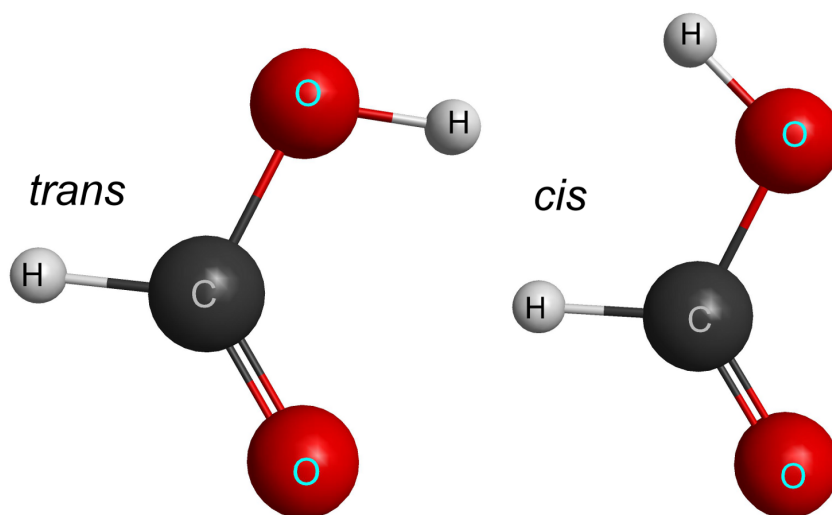


Figura 4.1: Estrutura geométrica do ácido fórmico, rotâmeros *trans* e *cis*. Ambos são estáveis. O rotâmero *trans* possui um menor valor para o momento de dipolo elétrico permanente que o rotâmero *cis*. A representação gráfica das estruturas foi gerada usando o programa MacMolPlt [87].

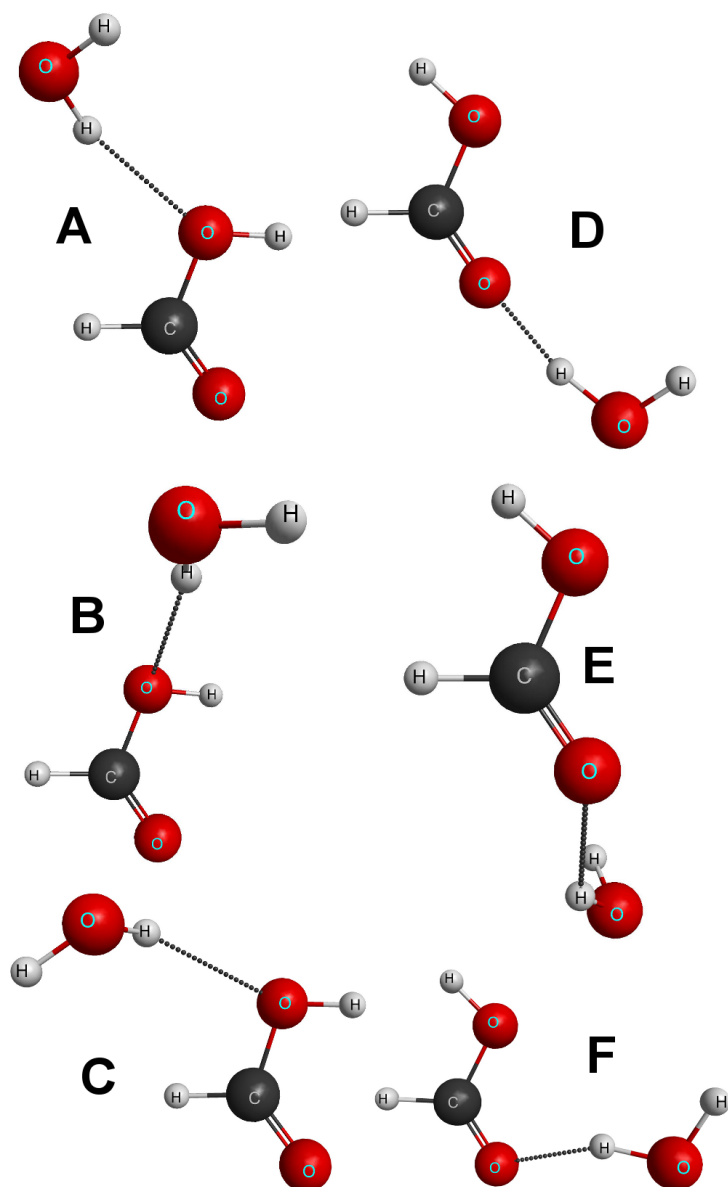


Figura 4.2: Estrutura geométrica dos complexos $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$, de **A** até **C** são complexos construídos com o rotâmero *trans* do ácido fórmico e, de **D** até **F** são complexos construídos com o rotâmero *cis* do ácido fórmico. Os complexos apresentam diferentes orientações relativas entre as moléculas de ácido fórmico e de água e diferentes comprimentos para a ligação de hidrogênio. A representação gráfica das estruturas foi gerada usando o programa MacMolPlt [87].

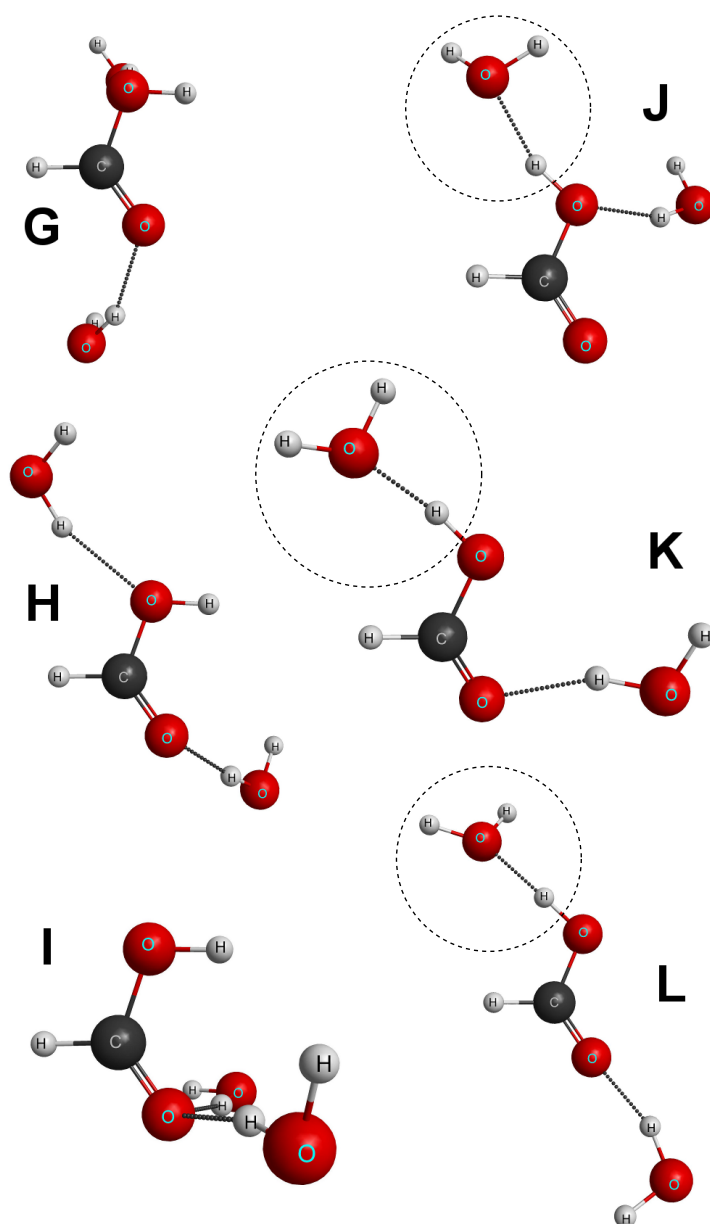


Figura 4.3: Estrutura geométrica dos complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$, de **G** até **I** são complexos construídos com o rotâmero *trans* do ácido fórmico e, de **J** até **L** são complexos construídos com o rotâmero *cis* do ácido fórmico. Os complexos apresentam diferentes orientações relativas entre as moléculas de ácido fórmico e de água e diferentes comprimentos para as ligações de hidrogênio. As moléculas de água que são aceitadoras da ligação de hidrogênio se encontram circuladas. A representação gráfica das estruturas foi gerada usando o programa MacMolPlt [87].

4.2 Procedimentos Computacionais

O conjunto de funções gaussianas-cartesianas (expoentes da eq. (2.88), tipos e centros) utilizado nos cálculos Hartree-Fock do alvo e nos cálculos de espalhamento é mostrado nas tabelas 3.2 e 4.1. As funções para os átomos C e O foram geradas segundo o processo descrito na referência [82]. As funções usadas para os átomos H foram geradas por Dunning [88] e acrescidas de uma função p para aumentar esta base. Foram acrescentadas funções difusas no centro de massa (CM) dos complexos com o intuito de melhorar a descrição dos cálculos do alvo e de espalhamento. As combinações simétricas das funções gaussianas-cartesianas do tipo d , $(x^2 + y^2 + z^2) \exp(-\alpha r^2)$, não foram incluídas nos cálculos para evitar possíveis dependências lineares.

Foram usados os orbitais virtuais modificados (MVOs, *Modified Virtual Orbitals*, do inglês) gerados para um cátion de carga +4, para representar os orbitais de partícula e de espalhamento na construção das configurações utilizadas nos cálculos SEP, ver eq. (2.108). Para os complexos $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$, de **A** até **F** da figura 4.2, foram considerados os primeiros 22 MVOs como orbitais de partícula e de espalhamento e todos os orbitais duplamente ocupados (13) como orbitais de buraco. Foram consideradas as excitações com acoplamento de spin singleto e tripleto do alvo resultando em 6419 configurações para a simetria¹ A de cada complexo. Este corresponde ao número de funções de $(N + 1)$ partículas nas eqs. (2.106) e (2.108). Já para os complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$, de **G** até **L** da figura 4.3, manteve-se o critério de utilizar os 22 primeiros MVOs com orbitais de partícula e de espalhamento, porém somente 13 dos 17 orbitais duplamente ocupados foram utilizados como orbitais de buraco. Neste caso os 4 orbitais duplamente ocupados mais fortemente ligados foram os excluídos do espaço utilizado na construção das configurações. Considerando as excitações com acoplamento de spin singleto e tripleto do alvo obteve-se 6454 configurações para a simetria A de cada complexo. Desta forma foi possível realizar uma descrição equilibrada dos cálculos SEP - no sentido de manter o mesmo espaço de configurações - para os sistemas com uma e duas moléculas de água.

¹O grupo pontual C_1 possui uma única representação irredutível denominada A .

O fato de os complexos não possuírem simetria, a ser explorada durante os cálculos do alvo e de espalhamento (principalmente), causa um aumento significativo nos custos computacionais, predominantemente uso de disco e de memória RAM das servidoras de processamento. Apesar dos complexos possuírem momentos de dipolo elétrico relativamente altos, não será aplicado o procedimento *Born closure*. Justifica-se novamente que a intenção deste estudo é avaliar os efeitos da presença de uma e duas moléculas na posição em energia da ressonância π^* da molécula de ácido fórmico. Mais especificamente pretende-se avaliar a influência das moléculas de água na posição em energia da ressonância π^* do ácido fórmico.

Tabela 4.1: Conjunto de funções de base atômica não contraídas do tipo s , p e d para os átomos C, O e para o centro de massa. Para os átomos, as funções de base foram geradas segundo a referência [82]. Funções de base para o centro de massa são difusas.

	<i>carbono</i>	<i>oxigênio</i>	<i>CM</i>
<i>tipo</i>	<i>expoente</i>	<i>expoente</i>	<i>expoente</i>
s	12,49628	16,05878	0,04
s	2,470286	5,920242	0,01
s	0,614028	1,034907	
s	0,184028	0,316843	
s	0,039982	0,065203	
p	4,911060	10,14127	0,08
p	1,339766	2,783023	0,02
p	0,405869	0,841010	
p	0,117446	0,232940	
d	0,603592	0,756793	
d	0,156753	0,180759	

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$

A figura 4.4 mostra a seção de choque de transferência de momento nas aproximações SE e SEP para os complexos de **A** até **F**, sendo que os complexos **A**, **B** e **C** são construídos a partir do rotâmero *trans* do ácido fórmico e os complexos **D**, **E** e **F** são construídos a partir do rotâmero *cis* do ácido fórmico. Optou-se por mostrar a seção de choque de transferência de momento porque o efeito do momento de dipolo elétrico na magnitude desta é menor.

Todos os cálculos na aproximação SE apresentam uma ressonância π^* cuja posição do pico varia de 3 eV até 3,2 eV. Este é um valor menor de energia do que a ressonância calculada nesta mesma aproximação para a molécula de ácido fórmico isolada, que é ao redor de 3,5 eV [62]. Na aproximação SEP, a posição da ressonância π^* passa para ao redor de 1,3 eV, localizando-se em menor energia que o valor de 1,9 eV para a molécula isolada, o qual é amplamente documentado na literatura tanto em cálculos teóricos como em resultados experimentais [13, 14, 15, 59, 60, 61, 62, 65].

As diferenças no comportamento das seções de choque dos complexos de **A** até **C** e de **D** até **F**, na região de baixas energias, pode ser atribuída aos diferentes valores do momento de dipolo elétrico permanente dos complexos, os quais são, de **A** até **F** 1,83 D, 1,49 D, 2,65 D, 6,94 D, 6,62 D e 6,08 D, respectivamente. Os elevados valores para o momento de dipolo dos complexos **D**, **E** e **F** faz com que ocorra um forte aumento da magnitude da seção de choque à medida em que a energia do elétron incidente tende a zero.

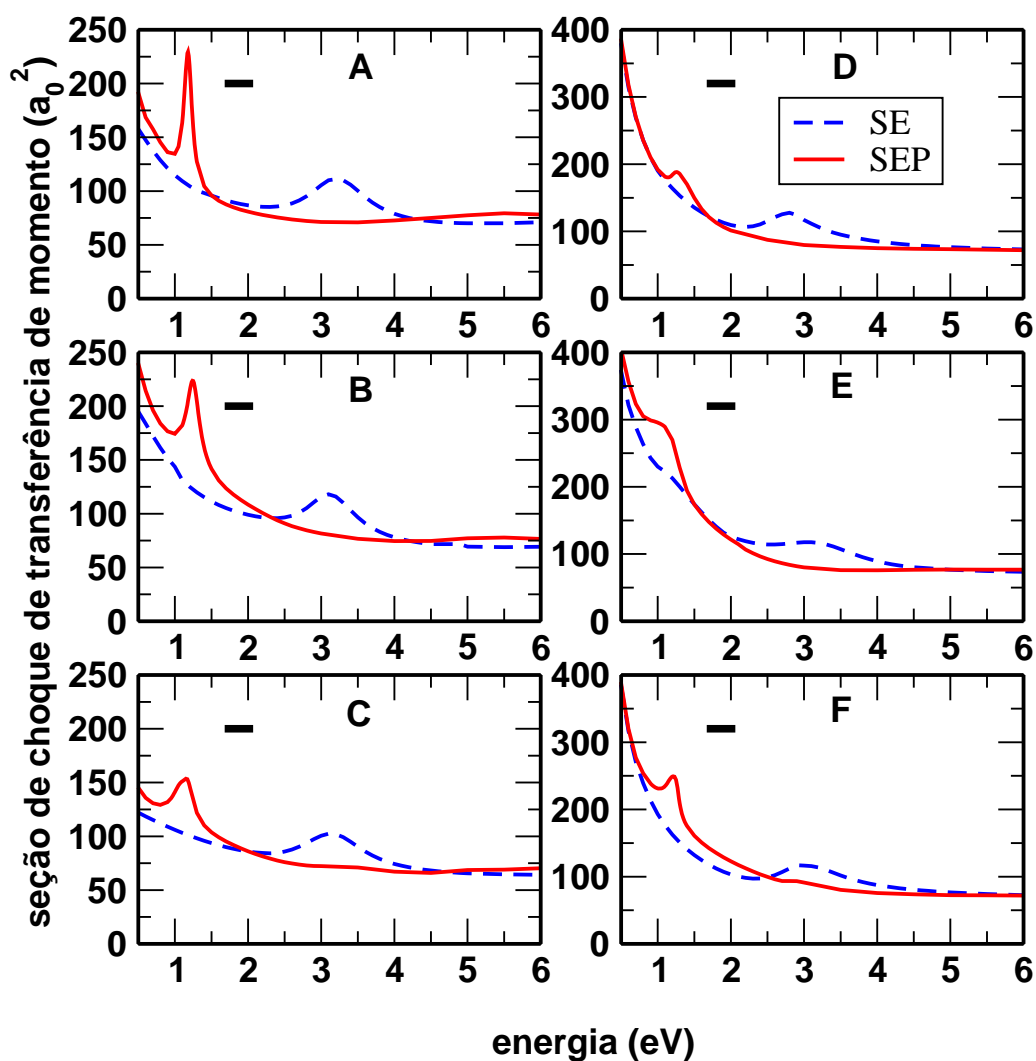


Figura 4.4: Seção de choque de transferência de momento nas aproximações SE e SEP para o espalhamento elástico de elétrons pelos complexos $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$ de **A** até **F**. Na aproximação SE a ressonância se encontra ao redor de 3 eV; com a inclusão dos efeitos de polarização, a posição passa para ao redor de 1,3 eV. As barras horizontais correspondem à largura a meia altura da ressonância da molécula HCOOH isolada estimada a partir do cálculo SEP de Bettgea [62]. Para os complexos **D**, **E** e **F**, que possuem maior momento de dipolo elétrico permanente, a seção de choque apresenta um forte crescimento quando a energia do elétron incidente vai diminuindo. Apesar dos diferentes comportamentos na região de baixas energias e também das diferenças nos formatos das ressonâncias os picos destas coincidem em energia.

Para melhor entender o caráter da ressonância dos complexos $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$, foram realizados cálculos de estrutura eletrônica utilizando o programa GAMESS [95]. Foram realizados cálculos do tipo Hartree-Fock utilizando a base DZV para gerar o LUMO de cada complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$ de **A** até **F**, como mostrado na figura 4.5. O LUMO de cada um dos complexos se mantém localizado na molécula de ácido fórmico, possuindo caráter π^* similar ao LUMO da molécula de ácido fórmico isolada [102]. O LUMO está localizado principalmente ao redor das ligações C=O e C–O, e pelo fato de estar localizado na molécula de ácido fórmico, mostra que a ressonância π^* dos complexos tem como origem a ressonância π^* do ácido fórmico.

Para o caso $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$, verificou-se que a presença de uma molécula de água afeta a posição da ressonância π^* , deslocando-a para um valor cerca de 0,6 eV abaixo do valor atribuído a este estado quando a molécula de ácido fórmico está isolada. Este fato pode ser atribuído em partes a polarizabilidade de interação [96]. Foram calculadas as polarizabilidades da água, dos rotâmeros *trans* e *cis* do ácido fórmico e dos complexos de **A** até **F** e, também as polarizabilidades de interação para estes últimos. Os cálculos foram realizados como descrito no Apêndice I. Os resultados são mostrados na tabela 4.2. Para a molécula de água e para o rotâmero *trans* do ácido fórmico foi obtido um bom acordo quantitativo entre os valores calculados para a polarizabilidade e os valores experimentais disponíveis na literatura [97]. Para o rotâmero *cis* e para os complexos não existem resultados experimentais na literatura. A polarizabilidade de interação assume valores não negligenciáveis que vão de aproximadamente $0,3 a_0^3$ até $1,2 a_0^3$, o que representa entre 1% e 4% da polarizabilidade dos complexos. Espera-se que a polarização causada no ácido fórmico devido a presença da molécula de água, justificada pelos resultados dos cálculos da polarizabilidade de interação, favoreça a estabilização da ressonância π^* do ácido fórmico. Na tabela 4.2 são mostrados os valores da energia de captura (EC). A energia de captura é definida como sendo o negativo da afinidade eletrônica; esta foi obtida através do teorema de Koopmans [46] de um cálculo Hartree-Fock com a base DZV. A energia de captura dos complexos é menor que a energia de captura do ácido fórmico, indicando que as ressonâncias dos complexos devem apresentar a tendência a estabilização.

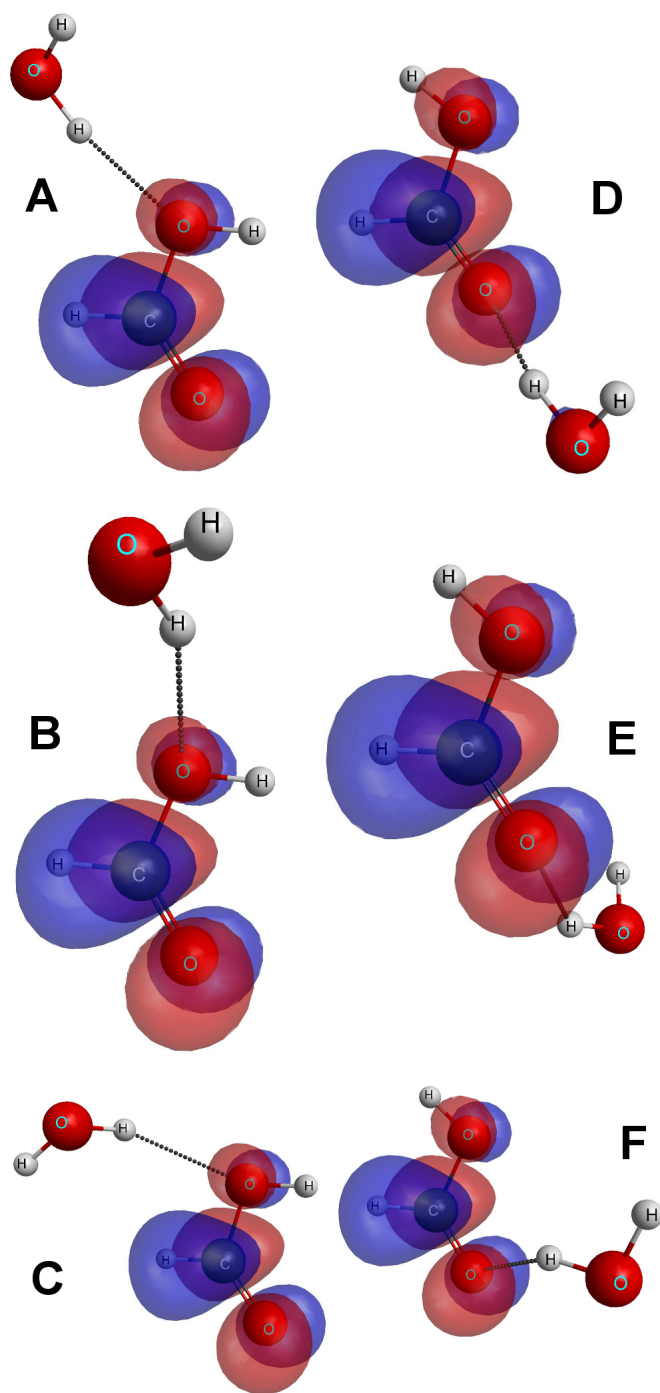


Figura 4.5: Representação gráfica dos LUMOs dos complexos $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$ de **A** até **F**. Estes são similares ao LUMO do ácido fórmico [102], estando localizados ao redor das ligações $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}$.

Tabela 4.2: Polarizabilidade experimental (α_{expt}) [97], polarizabilidade calculada (α_{calc}), polarizabilidade de interação (α_{inter}), sinal da carga líquida (q_{liq}), energia de captura (EC) e posição em energia do pico da ressonância na aproximação SEP (E_r^{SEP}). Não existe resultado experimental para a polarizabilidade dos complexos $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$. Não existe resultado para a posição da ressonância do rotâmero *cis* do ácido fórmico. A polarizabilidade de interação e o sinal da carga líquida não são definidos para as moléculas isoladas.

Sistema	$\alpha_{expt} (a_0^3)$	$\alpha_{calc} (a_0^3)$	$\alpha_{inter} (a_0^3)$	q_{liq}	EC (eV)	$E_r^{SEP} (eV)$
H_2O	10,13	9,783			5,257	10 (σ^*)
$\text{HCOOH}_{\text{trans}}$	22,40	22,74			3,592	1,9 (π^*)
$\text{HCOOH}_{\text{cis}}$		23,05			3,589	
A		33,55	1,024	+	3,183	1,2 (π^*)
B		32,84	0,3177	+	3,292	1,2 (π^*)
C		32,96	0,4359	+	3,320	1,2 (π^*)
D		34,09	1,248	+	2,748	1,2 (π^*)
E		33,54	0,7081	+	3,075	1,1 (π^*)
F		33,19	0,3530	+	2,939	1,3 (π^*)

É importante avaliar a carga líquida na molécula HCOOH quando ela está formando o complexo pois, o orbital responsável pela formação da ressonância está localizado nesta parte do complexo, como mostrado na figura 4.5. A carga líquida foi calculada conforme descrito no Apêndice I. Para todos os sistemas de **A** até **F** a carga líquida na molécula de ácido fórmico é positiva, quando considerados os resultados com as bases 3-21G e 6-31G (1d) mostrados na tabela 4.3. Isso faz com que o potencial estático sentido pelo elétron do contínuo seja mais atrativo, favorecendo a estabilização da ressonância. Logo, no caso $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$, baseado nos resultados mostrados na tabela 4.2, é possível sugerir que tanto a polarização quanto o rearranjo de cargas do complexo contribuem para a estabilização da ressonância π^* do complexo.

Tabela 4.3: Carga líquida (em unidades de $\times 10^{-2} e$) na molécula HCOOH do complexo HCOOH \cdots H₂O obtida para cálculos com diversos conjuntos de funções de base atômica.

Base	$q_{\text{HCOOH}}^{\text{A}}$	$q_{\text{HCOOH}}^{\text{B}}$	$q_{\text{HCOOH}}^{\text{C}}$	$q_{\text{HCOOH}}^{\text{D}}$	$q_{\text{HCOOH}}^{\text{E}}$	$q_{\text{HCOOH}}^{\text{F}}$
3-21G	+2,683	+2,916	+1,487	+4,868	+2,227	+4,092
6-31G (1d)	+0,7903	+1,104	+0,2302	+1,979	+1,184	+2,253
DZV	-0,1724	+0,5632	-0,3881	+2,210	+0,5826	+1,195
aug-cc-PVDz	-2,363	-3,134	-1,848	-7,339	-7,348	-0,2935
aug-cc-PVTz	-2,619	-2,405	-1,718	+4,321	-1,617	-0,2886

4.3.2 Complexo HCOOH \cdots (H₂O)₂

Na figura 4.6 é mostrada a seção de choque de transferência de momento nas aproximações SE e SEP para os complexos de **G** até **L**, sendo que os complexos **G**, **H** e **I** são construídos a partir do rotâmero *trans* do ácido fórmico e, os complexos **J**, **K** e **L** são construídos a partir do rotâmero *cis*. Os cálculos SE para os complexos **G**, **H** e **I** apresentam uma ressonância π^* cuja posição varia ao redor de 2,6 eV. Este valor é cerca de 1 eV abaixo da posição da ressonância da molécula de ácido fórmico isolada quando calculada na mesma aproximação, que é 3,5 eV. Já os complexos **J**, **K** e **L** apresentam a posição em energia da ressonância ao redor de 3,8 eV, ou seja, cerca de 0,3 eV acima do valor obtido por cálculos na mesma aproximação.

Os cálculos na aproximação SEP para os complexos **G**, **H** e **I** deslocam a posição do pico da ressonância para valores ao redor de 1,6 eV. Estes picos estão cerca de 0,3 eV abaixo do valor dos cálculos nesta mesma aproximação e também dos resultados experimentais [13, 14, 15, 59, 60, 61, 62, 65], que apontam a ressonância π^* do ácido fórmico isolado ao redor de 1,9 eV. Para os complexos **J**, **K** e **L**, os resultados dos cálculos SEP apresentam a mesma tendência dos cálculos SE, ou seja, a posição do pico da ressonância está localizada acima do valor calculado na mesma aproximação para a molécula de ácido fórmico isolada. A ressonância se encontra ao redor de 2,2 eV, o que representa

um deslocamento para maiores valores de energia de cerca de 0,3 eV. A diferença existente no comportamento das seções de choque de transferência de momento quando a energia do elétron incidente tende a zero advém, como no caso dos complexos $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$, dos diferentes valores dos momentos de dipolo elétrico permanente dos complexos. Para os complexos de **G** até **L**, os valores calculados são: 4,88 D, 3,39 D, 4,94 D, 8,68 D, 10,0 D e 10,1 D. Assim, a influência destes elevados valores do momento de dipolo se verifica no forte aumento da magnitude da seção de choque, a baixas energias, que ocorre para os complexos **J**, **K** e **L**.

No caso dos complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$, também foram realizados cálculos de estrutura eletrônica idênticos aos para os complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})$ visando gerar o LUMO destes sistemas. Igualmente verifica-se que o LUMO permanece localizado na molécula de ácido fórmico que forma o complexo e, que este orbital apresenta caráter π^* , como mostrado na figura 4.7.

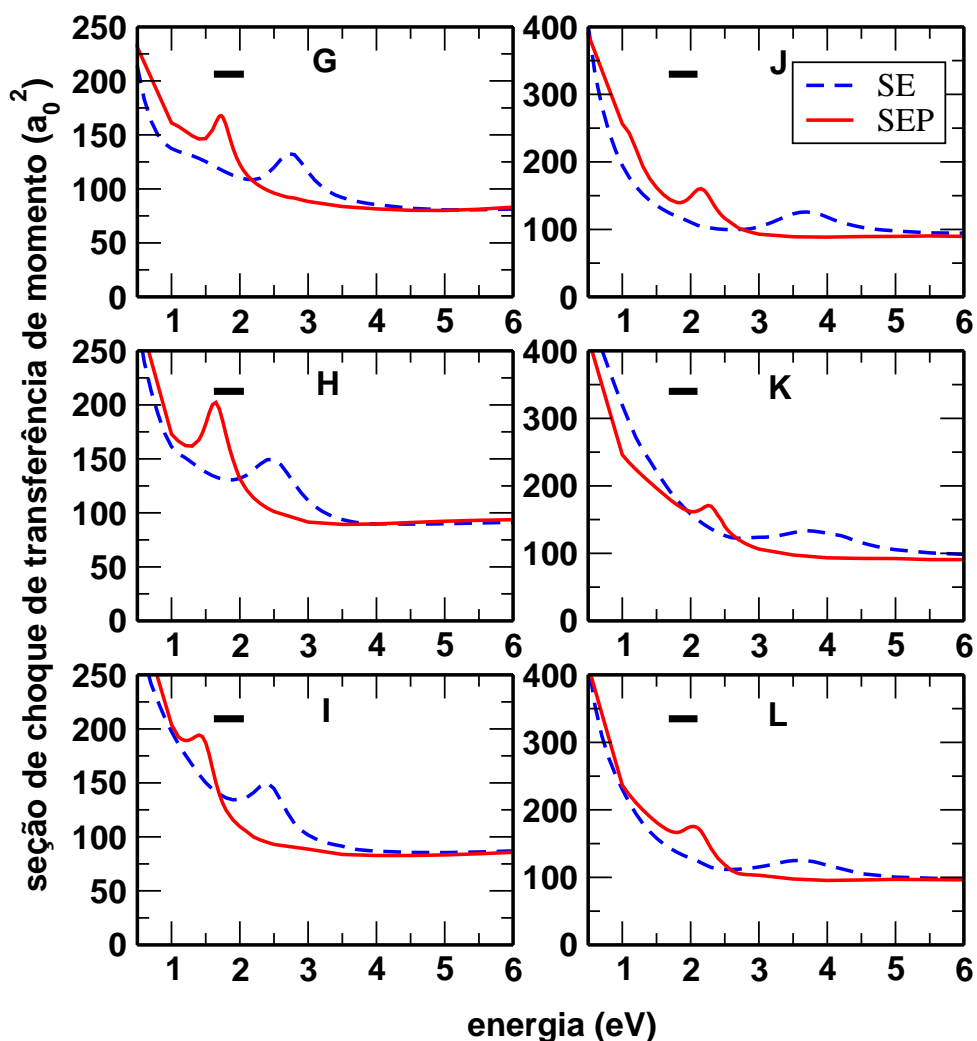


Figura 4.6: Seção de choque de transferência de momento nas aproximações SE e SEP para o espalhamento elástico de elétrons pelos complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ de **G** até **L**. Na aproximação SE a ressonância dos complexos **G**, **H** e **I** se localiza ao redor de 2,6 eV e para os complexos **J**, **K** e **L** estão localizadas ao redor de 3,8 eV. Na aproximação SEP a posição da ressonância dos complexos **G**, **H** e **I** é ao redor de 1,6 eV e para os complexos **J**, **K** e **L** é ao redor de 2,2 eV. As barras horizontais correspondem à largura a meia altura da ressonância da molécula HCOOH isolada estimada a partir do cálculo SEP de Bettega [62]. Para os complexos **J**, **K** e **L**, que possuem maior momento de dipolo elétrico permanente, a seção de choque apresenta um forte aumento de magnitude quando a energia do elétron incidente tende a zero.

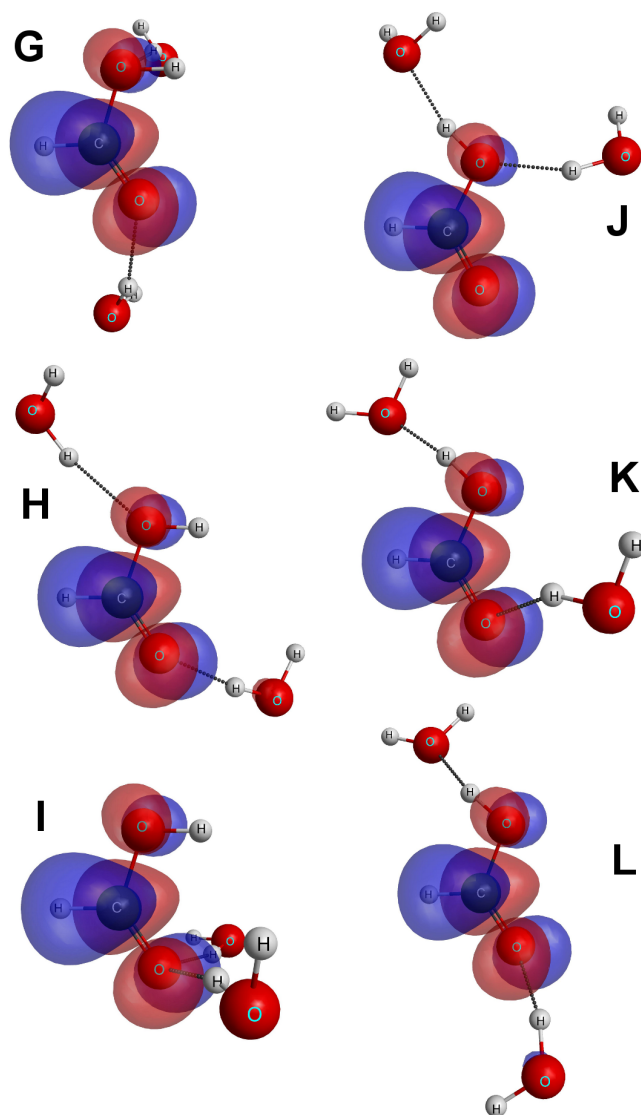


Figura 4.7: Representação gráfica dos LUMOs dos complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ de **G** até **L**. Estes são similares ao LUMO do ácido fórmico [102], estando localizados ao redor das ligações $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}$.

Seguindo a mesma linha de raciocínio e os mesmos métodos que para o complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$, foram realizados os cálculos da polarizabilidade de interação e da carga líquida na molécula HCOOH que forma os complexos com duas moléculas de água. Na tabela 4.4 são repetidos os valores das polarizabilidades da água e dos rotâmeros do ácido fórmico, também são mostrados os valores calculados para a polarizabilidade de interação de cada complexo. Não existem resultados experimentais para a polarizabilidade dos complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$. A polarizabilidade de interação varia aproximadamente entre $0,5 a_0^3$ e $1,7 a_0^3$, o que representa um valor entre 1% e 4% da polarizabilidade do complexo. Neste caso, sugerir que a estabilização da ressonância ocorre devido a polarização do ácido fórmico devido a presença das moléculas de água é razoável apenas para os complexos **G**, **H** e **I**. Para estes, os cálculos de espalhamento mostram a estabilização da ressonância. Já para os complexos **J**, **K** e **L**, os cálculos de espalhamento mostram a desestabilização da ressonância. Para estes complexos, a polarização - que sempre contribui para a estabilização da ressonância - não fornece uma explicação completa.

Na tabela 4.4 são mostrados os valores da energia de captura (EC), os quais foram obtidos da mesma forma que para o complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$. A energia de captura dos complexos **G**, **H** e **I** é menor que a energia de captura do ácido fórmico, indicando que as ressonâncias destes complexos devem apresentar a tendência a estabilização. Para os complexos **J**, **K** e **L**, a energia de captura é maior que a energia de captura do ácido fórmico, o que indica que as ressonâncias destes complexos devem se desestabilizar.

A proposta do grupo de Burrow, Martin *et al.* [12], é que quando se passa da fase gasosa para a fase condensada, o aumento da polarizabilidade tende a estabilizar as ressonâncias, mas alterações na distribuição de cargas podem causar desestabilização. Existe, portanto, uma competição entre a polarização e as alterações na distribuição de cargas nas partes do sistema. Para os complexos, o fenômeno pode estar associado ao diferente papel funcional - doadora ou aceitadora da ligação de hidrogênio - que as moléculas de água podem desempenhar quando ligadas por ligação de hidrogênio ao ácido fórmico.

Para todos os sistemas $\text{HCOOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$, a molécula de água entra na formação do complexo como doadora da ligação de hidrogênio (ou seja, vai ligar seu hidrogênio ao oxigênio do ácido fórmico). No caso dos sistemas $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$, para os complexos **G**, **H** e **I** ambas as moléculas de água são doadoras da ligação de hidrogênio. Para os complexos **J**, **K** e **L**, uma das moléculas de água é doadora da ligação de hidrogênio; porém, a outra molécula de água passa a ser receptora da ligação de hidrogênio (ou seja, vai ligar o oxigênio da água ao hidrogênio do ácido fórmico).

Tabela 4.4: Polarizabilidade experimental (α_{expt}) [97], polarizabilidade calculada (α_{calc}), polarizabilidade de interação (α_{inter}), sinal da carga líquida (q_{liq}), energia de captura (EC) e posição em energia do pico da ressonância na aproximação SEP (E_r^{SEP}). Não existe resultado experimental para a polarizabilidade dos complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$. Não existe resultado para a posição da ressonância do rotâmero *cis* do ácido fórmico. A polarizabilidade de interação e o sinal da carga líquida não são definidos para as moléculas isoladas.

Sistema	$\alpha_{expt} (a_0^3)$	$\alpha_{calc} (a_0^3)$	$\alpha_{inter} (a_0^3)$	q_{liq}	EC (eV)	E_r^{SEP}
H_2O	10,13	9,783			5,257	10 (σ^*)
$\text{HCOOH}_{\text{trans}}$	22,40	22,74			3,592	1,9 (π^*)
$\text{HCOOH}_{\text{cis}}$		23,05			3,589	
G		43,02	0,7198	+	2,740	1,7 (π^*)
H		43,42	1,121	+	2,367	1,6 (π^*)
I		42,85	0,5430	+	2,095	1,5 (π^*)
J		43,13	0,5118	-	3,701	2,2 (π^*)
K		43,38	0,7600	-	3,837	2,3 (π^*)
L		44,35	1,725	-	3,614	2,1 (π^*)

A diferença no papel funcional das moléculas de água deve alterar a distribuição de cargas das partes que formam o complexo. Assim, foram calculadas as cargas líquidas na moléculas HCOOH que forma os complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$, como descrito no Apêndice I. O sinal da carga líquida considerado na tabela 4.4 é o obtido a partir dos resultados das bases 3-21G e 6-31G (1d) mostrados na tabela 4.5. Verifica-se que para os sistemas **G**, **H** e **I**, onde ambas as moléculas de água são doadoras da ligação de hidrogênio, existe uma carga líquida positiva na molécula HCOOH. Ao contrário, os sistemas **J**, **K** e **L**, nos quais uma molécula de água passa a ser receptora da ligação de hidrogênio (enquanto a outra permanece doadora), possuem uma carga líquida negativa no HCOOH.

Cargas líquidas positivas tornam o potencial estático mais atrativo para o elétron do contínuo, favorecendo a estabilização da ressonância. Já cargas líquidas negativas tendem a desestabilizar a ressonância, uma vez que tornam o potencial estático menos atrativo para o elétron do contínuo. No caso dos complexos **J**, **K** e **L**, sugere-se que a influência da carga líquida negativa deve ser maior que a da polarização, uma vez que a desestabilização é verificada nos cálculos de espalhamento.

Tabela 4.5: Carga líquida (em unidades de $\times 10^{-2} e$) na molécula HCOOH do complexo $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$ obtida para cálculos com diversos conjuntos de funções de base atômica.

Base	$q_{\text{HCOOH}}^{\mathbf{G}}$	$q_{\text{HCOOH}}^{\mathbf{H}}$	$q_{\text{HCOOH}}^{\mathbf{I}}$	$q_{\text{HCOOH}}^{\mathbf{J}}$	$q_{\text{HCOOH}}^{\mathbf{K}}$	$q_{\text{HCOOH}}^{\mathbf{L}}$
3-21G	+7,850	+4,484	+8,400	-2,927	-3,651	-2,616
6-31G (1d)	+3,645	+2,859	+4,130	-2,039	-1,264	-1,200
DZV	-1,184	+1,289	+2,264	-3,670	-2,083	-0,6994
aug-cc-PVDz	-7,603	-8,134	-5,660	+0,4734	+5,331	+1,172
aug-cc-PVTz	+0,09910	+1,290	+3,858	+0,3578	-1,173	-3,084

Sugere-se, como Martin *et al.* [12], que existe uma competição entre a polarizabilidade, que sempre tende a estabilizar a ressonância π^* , e as alterações na distribuição de cargas dos sistemas. Esta última pode contribuir tanto para a estabilização, como para a desestabilização da ressonância π^* . Aqueles autores mostram que é possível utilizar resultados obtidos para o espalhamento em fase gasosa para modelar problemas em fase condensada, desde que alguns ajustes em energia sejam aplicadas a seção de choque obtida para a fase gasosa. Estas correções consistem em deslocar o pico da ressonância obtida em cálculo de fase gasosa para o valor obtido em fase condensada. A princípio, o estudo do espalhamento de elétrons pelos complexos ácido fórmico-água permite verificar ambas as situações: estabilização e desestabilização da ressonância π^* .

4.4 Conclusões

Foram calculadas seções de choque de transferência de momento para o espalhamento elástico de elétrons pelos complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$, com $n=1, 2$. Para o caso $n=1$ foram realizados cálculos para seis estruturas geométricas diferentes, sendo três formadas com o rotâmero *trans* do ácido fórmico e três formadas com o rotâmero *cis*. Para estas estruturas, verificou-se a ocorrência de uma estabilização da ressonância π^* do ácido fórmico, localizada ao redor de 1,9 eV na molécula isolada, passando para ao redor de 1,3 eV. A estabilização é associada à polarização devido a presença da molécula de água e também ao fato de a molécula HCOOH possuir uma carga líquida positiva nestes complexos.

Para o caso $n=2$, foram realizados cálculos para seis diferentes estruturas geométricas, sendo três formadas com o rotâmero *trans* do ácido fórmico e três formadas com o rotâmero *cis*. Para estes sistemas, verificou-se que a presença de duas moléculas de água pode levar tanto a estabilização da ressonância quanto a desestabilização da mesma, dependendo das funções desempenhadas pelas moléculas de água na ligação de hidrogênio.

Quando ambas as moléculas de água são doadoras da ligação de hidrogênio, a molécula de ácido fórmico que forma o complexo apresenta uma carga líquida positiva. Isto torna estes complexos mais atrativos para o elétron incidente, e junto com a polarizabilidade de interação, contribui para a estabilização da ressonância para energias ao redor de 1,6 eV. Quando uma molécula de água é doadora da ligação de hidrogênio e a outra é aceitadora, existe uma carga líquida negativa na molécula de ácido fórmico que forma o complexo, tornando assim o complexo menos atrativo para o elétron incidente. Por consequência, mesmo com o efeito da polarização devido a presença de moléculas de água, ocorre a desestabilização da ressonância para energias ao redor de 2.2 eV.

Verificaram-se, com o estudo do espalhamento de elétrons pelos complexos ácido fórmico-água, as possibilidades de estabilização e de desestabilização da ressonância π^* do ácido fórmico. Dois fatores parecem competir neste processo, sendo eles a polarização devido a presença da água e a alteração na distribuição de cargas das partes que formam o complexo. Baseado nestes resultados, sugere-se que, por exemplo, processos de DEA do DNA e de suas bases devam ocorrer para diferentes energias daquelas obtidas para os sistemas em fase gasosa. O DNA encontra-se em um meio que pode ser dito aquoso. Assim a influência destas moléculas de água adsorvidas no DNA deve afetar a captura do elétron e a formação da ressonância que iniciam o processo de DEA.

Capítulo 5

Dímeros $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$, $\text{HCONH}_2 \cdots \text{HCONH}_2$ e Complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$

5.1 Introdução

Estudos envolvendo moléculas de relevância biológica na fase gasosa são importantes para o entendimento dos processos de dissociação pelo elétron aprisionado (DEA) [24] que ocorre no DNA. Nestes cálculos efeitos de microssolvatação e efeitos de fase condensada geralmente não são considerados. A ausência destes efeitos é evidenciada quando se comparam resultados experimentais de espalhamento de elétrons obtidos em fase gasosa com aqueles obtidos, por exemplo, em estudos realizados usando filmes de DNA [12]. Entender as diferenças entre resultados obtidos em fase gasosa e resultados oriundos da fase condensada é um importante passo a ser dado. Para tanto, além de estudar moléculas ligadas por ligações de hidrogênio à moléculas de água, foram realizados cálculos de espalhamento elástico de elétrons pelos dímeros de ácido fórmico

(HCOOH \cdots HCOOH), de formamida (HCONH₂ \cdots HCONH₂) e pelo complexo ácido fórmico-formamida (HCOOH \cdots HCONH₂).

A escolha destes sistemas se justifica pelo fato de tanto o ácido fórmico quanto a formamida possuírem cada qual uma ressonância π^* : o ácido fórmico ao redor de 1,9 eV [13, 14, 15, 59, 60, 61, 62, 65]; a formamida ao redor de 2,05 eV segundo resultados experimentais [68, 69], 2,5 eV segundo cálculos [70]. Um estudo experimental recente [71] aponta o DEA da formamida ocorrendo entre 2 eV e 2,7 eV. Como para os sistemas precedentes, pretende-se estudar os efeitos sobre estas ressonâncias quando se passa dos monômeros para os dímeros e o complexo. Além da presença das ressonâncias π^* , estes sistemas lembram as ligações que existem entre as bases do DNA, como mostra a figura 1.3. Estas são ligações de hidrogênio que ocorrem em número de três no par guanina-citosina e em número de duas no par adenina-timina.

Nos capítulos 3 e 4 desta tese foi mostrado que, no caso de uma molécula que apresenta uma ressonância π^* , a presença de moléculas de água pode tanto estabilizar como desestabilizar esta ressonância. Pretende-se compreender o efeito de se espalhar elétrons por duas moléculas iguais, que possuem uma ressonância π^* cada, formando um dímero e também duas moléculas diferentes, que também possuem uma ressonância π^* cada, formando um complexo. Estes resultados serão comparados com os resultados existentes na literatura para os monômeros.

São apresentadas seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia pelo dímero de ácido fórmico, dímero de formamida e complexo ácido fórmico-formamida. Para os cálculos de espalhamento foi empregado o método Schwinger multicanal [50, 51, 52] com pseudopotenciais [53] nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização para energias variando de 1 eV até 6 eV. Dado o interesse nas ressonâncias π^* , somente foram realizados cálculos de espalhamento para as simetrias ressonantes destes sistemas. Estes resultados foram publicados na referência [73].

5.2 Procedimentos Computacionais

As geometrias utilizadas nos cálculos de estrutura eletrônica e de espalhamento, mostradas na figura 5.1, foram obtidas através de um processo de otimização de geometria na aproximação de Hartree-Fock com teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2). Foi utilizado o conjunto de funções de base atômica aug-cc-PVDZ (*augmented correlation-consistent basis set*, do inglês) e os cálculos foram feitos utilizando o programa GAMESS [95]. Para os três sistemas, a geometria inicial foi obtida da referência [105], sendo que os dímeros de ácido fórmico e de formamida foram descritos como pertencentes ao grupo pontual C_{2h} e o complexo ácido fórmico-formamida como pertencente ao grupo pontual C_s . Os monômeros ácido fórmico e formamida pertencem ambos ao grupo pontual C_s , que possui duas representações irreduzíveis, a saber A' e A'' ; este grupo possui além da operação identidade uma operação de reflexão no plano σ_h .

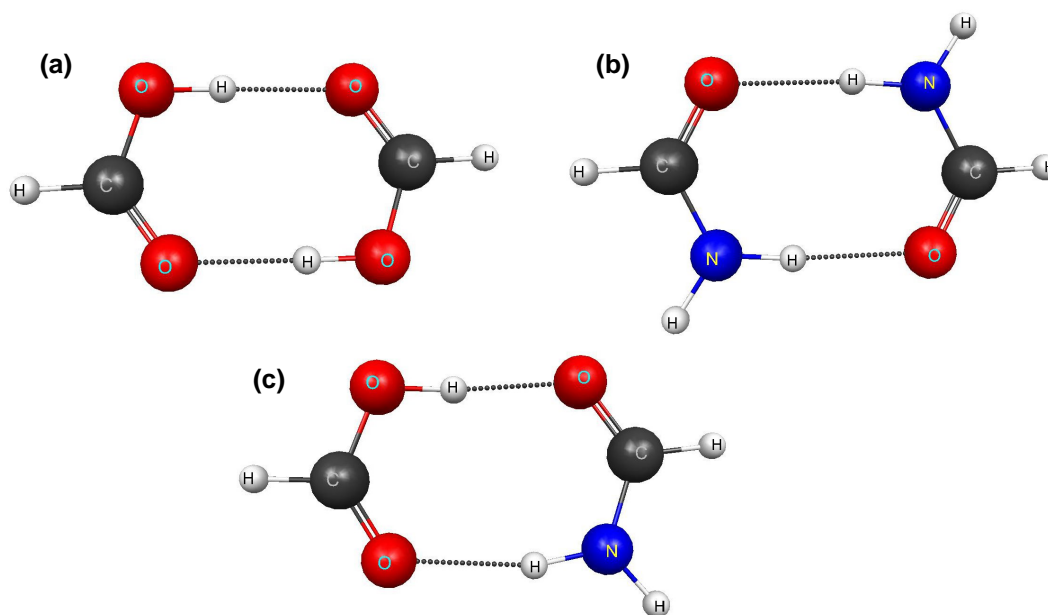


Figura 5.1: Estrutura geométrica do dímero de ácido fórmico **(a)** ($\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$), dímero de formamida **(b)** ($\text{HCONH}_2 \cdots \text{HCONH}_2$) e complexo ácido fórmico-formamida **(c)** ($\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$). A representação gráfica das estruturas foi gerada usando o programa MacMolPlt [87].

Nos monômeros a simetria ressonante é a A'' . Quando os dímeros são formados, passam a pertencer ao grupo pontual C_{2h} ; além da operação identidade, este grupo apresenta ainda um eixo C_2 , um centro de inversão i e uma operação de reflexão σ_h . As representações irreduzíveis do grupo pontual C_{2h} são A_g , B_g , A_u e B_u ; as simetrias ressonantes são B_g e A_u . Quando o complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$ é formado, continua pertencendo ao grupo pontual C_s e as ressonâncias pertencem a simetria A'' .

O conjunto de funções gaussianas-cartesianas (expoentes da eq. (2.88), tipos e centros) utilizado nos cálculos Hartree-Fock do alvo e nos cálculos de espalhamento é mostrado nas tabelas 3.2 e 5.1. As funções para os átomos C, N e O foram geradas segundo o processo descrito em [82]. As funções usadas para os átomos H foram geradas por Dunning [88] e acrescidas de uma função p . As combinações simétricas das funções gaussianas-cartesianas do tipo d , $(x^2 + y^2 + z^2) \exp(-\alpha r^2)$, não foram incluídas nos cálculos para evitar possíveis dependências lineares.

Foram usados os orbitais virtuais modificados (MVOs, *Modified Virtual Orbitals*, do inglês) gerados para um cátion de carga +8, para representar os orbitais de partícula e de espalhamento na construção das configurações utilizadas nos cálculos SEP, ver eq. (2.108). Os 18 orbitais ocupados (orbitais de valência) foram utilizados como orbitais de buraco e os 50 primeiros MVOs foram utilizados como orbitais de partícula e de espalhamento. Para o dímero de ácido fórmico, resultaram deste critério 5294 configurações para cada uma das simetrias ressonantes A_u e B_g . No caso do dímero de formamida, resultaram 5295 configurações para cada uma das simetrias, respectivamente A_u e B_g . Para o complexo ácido fórmico-formamida a simetria ressonante A'' ficou com um número de 10589 configurações. Estes correspondem ao número de funções de $(N + 1)$ partículas nas eqs. (2.106) e (2.108).

Tabela 5.1: Conjunto de funções de base atômica não contraídas do tipo s , p e d para os átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio. Este conjunto de funções de base foi gerado segundo a referência [82].

	<i>carbono</i>	<i>oxigênio</i>	<i>nitrogênio</i>
<i>tipo</i>	<i>expoente</i>	<i>expoente</i>	<i>expoente</i>
s	12,49628	16,05878	17.56734
s	2,470286	5,920242	3.423615
s	0,614028	1,034907	0.884301
s	0,184028	0,316843	0.259045
s	0,039982	0,065203	0.055708
p	4,911060	10,14127	7.050692
p	1.339766	2,783023	1.910543
p	0.405869	0,841010	0.579261
p	0.117446	0,232940	0.165395
d	0,603592	0,756793	0,403039
d	0,156753	0,180759	0,091192

5.3 Resultados e Discussão

Na figura 5.2 são mostradas as seções de choque elásticas nas aproximações SE e SEP para as simetrias B_g e A_u do dímero $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$. Na aproximação SE, existe uma ressonância π^* ao redor de 3,9 eV na simetria B_g e outra ressonância π^* ao redor de 3,2 eV na simetria A_u . Com a inclusão dos efeitos de polarização, cálculos SEP, estas ressonâncias passam a se localizar em energias ao redor de 1,93 eV e 1,62 eV, respectivamente. Na mesma figura são mostrados os cálculos de Gianturco *et al.* [72] para o dímero obtidos através de um potencial modelo, sendo equivalentes aos cálculos na aproximação SEP. Segundo estes resultados, a ressonância da simetria B_g está localizada ao redor de 3,6 eV e a ressonância da simetria A_u ao redor de 2,8 eV. Existe ainda um trabalho experimental de excitação vibracional por impacto de elétrons com o monômero e

o dímero de ácido fórmico de Allan [65] onde é apontada a existência de duas ressonâncias localizadas ao redor das energias de 1,96 eV e 1,40 eV. Este trabalho indica a existência das ressonâncias, mas não apresenta dados de seção de choque. O experimento foi realizado a temperatura ambiente (25 °C). Para garantir que os elétrons estavam sendo espalhados pelo dímero, observou-se a ausência de sinal para a frequência de vibração 443 meV, da ligação O–H do monômero e, também a presença da frequência de 31 meV, característica da vibração do dímero no seu plano.

Existe acordo quantitativo entre os resultados experimentais de Allan [65] e os resultados aqui obtidos, onde a ressonância da simetria B_g encontra-se ao redor de 1,93 eV nos cálculos e ao redor de 1,96 eV nos resultados experimentais. Já para a simetria A_u os cálculos colocam a ressonância ao redor de 1,62 eV enquanto os resultados experimentais a colocam ao redor de 1,40 eV. A comparação entre os resultados da tese e os cálculos de Gianturco *et al.* [72] mostra que estes superestimam a posição de ambas as ressonâncias em mais de 1,5 eV. Os resultados de Gianturco *et al.* também não apresentam bom acordo como os resultados experimentais de Allan [65].

A posição das ressonâncias do dímero em relação ao monômero, nos cálculos na aproximação SE, mostram que a ressonância da simetria B_g (3,9 eV) está localizada em energia maior que a ressonância do monômero (3,5 eV) e que a ressonância da simetria A_u (3,2 eV) está localizada em menor energia. Da mesma forma, nos cálculos na aproximação SEP, a ressonância da simetria B_g (1,93 eV) encontra-se localizada em maior energia que a ressonância do monômero (1,9 eV [13, 14, 15, 59, 60, 61, 62, 65]), e a ressonância da simetria A_u (1,62 eV) encontra-se localizada em menor energia que a ressonância do monômero.

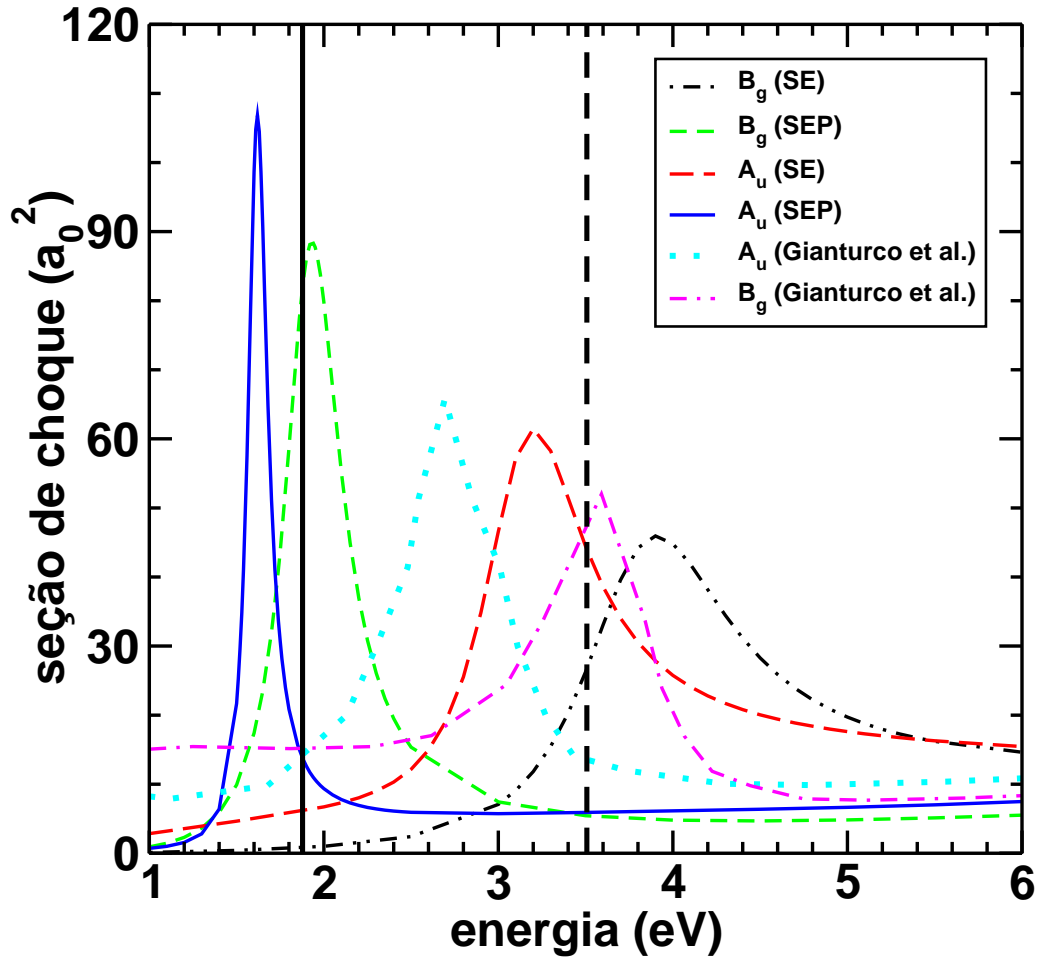


Figura 5.2: Seção de choque para o espalhamento elástico de elétrons nas aproximações SE e SEP para o dímero de ácido fórmico. Somente as simetrias ressonantes, B_g e A_u , foram estudadas. Os resultados de Gianturco *et al.* [72] são mostrados para fins de comparação. A linha vertical tracejada mostra a posição da ressonância do monômero na aproximação SE e a linha vertical contínua mostra a posição da ressonância do monômero na aproximação SEP, resultados de Bettega [62].

Na figura 5.3 são mostradas as seções de choque elásticas nas aproximações SE e SEP para as simetrias B_g e A_u do dímero de formamida. Para este dímero não existem outros resultados teóricos ou experimentais para fins de comparação. Na aproximação SE, para a simetria B_g existe uma ressonância π^* ao redor de 4,8 eV, no cálculo SEP esta estrutura move-se para ao redor de 2,98 eV. A simetria A_u possui, na aproximação SE, uma ressonância π^* localizada ao redor de 3,9 eV que, nos cálculos SEP é deslocada para ao redor de 2,21 eV.

É interessante observar as posições das ressonâncias π^* deste dímero, comparadas com a posição da ressonância π^* da formamida. Para fins desta comparação, foram utilizados os cálculos de Bettega [70] para o espalhamento elástico de elétrons pela formamida, o qual aponta a existência de uma ressonância ao redor de 4,5 eV na aproximação SE, a qual move-se para ao redor de 2,5 eV na aproximação SEP. Comparando os resultados na aproximação SE, verifica-se que a ressonância da simetria B_g (4,8 eV) está localizada em energia superior a da ressonância da formamida (4,5 eV) e que a ressonância da simetria A_u (3,9 eV) está localizada em energia inferior a da formamida. Da mesma forma, na aproximação SEP, a ressonância da simetria B_g (2,98 eV) está localizada em maior energia que a ressonância da formamida (2,5 eV) e a ressonância da simetria A_u (2,21 eV) está localizada em menor energia.

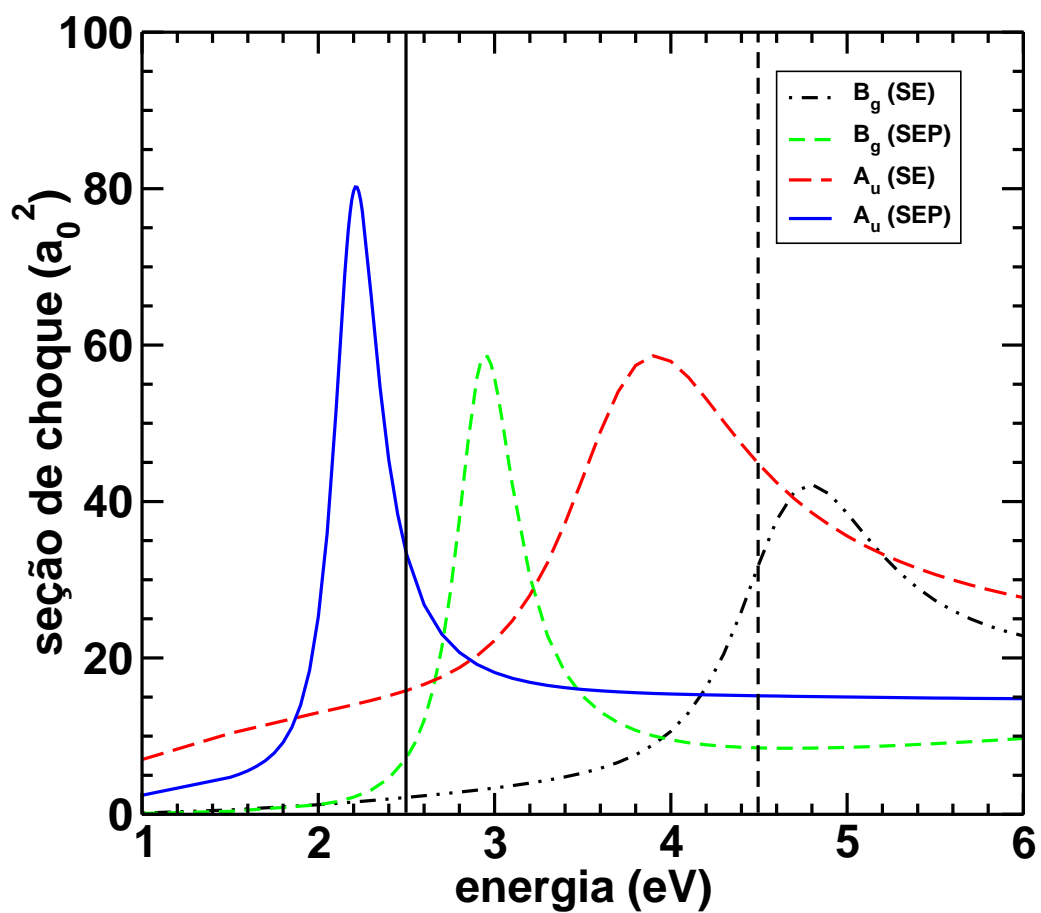


Figura 5.3: Seção de choque elástica nas aproximações SE e SEP para espalhamento de elétrons pelo dímero de formamida. Somente as simetrias ressonantes, B_g e A_u , foram estudadas. A linha vertical tracejada mostra a posição da ressonância do monômero na aproximação SE e a linha vertical contínua mostra a posição da ressonância do monômero na aproximação SEP, ambos são resultados de Bettega [70]. Não existem outros resultados para este dímero na literatura.

Na figura 5.4 são mostradas as seções de choque elásticas para a simetria A'' do complexo ácido fórmico-formamida nas aproximações SE e SEP. Os cálculos na aproximação SE mostram a existência de duas ressonâncias π^* , localizadas ao redor das energias de 4,2 eV e 3,6 eV. Existe uma forte superposição entre as duas estruturas de maneira que os picos se encontram bastante próximos. A inclusão dos efeitos de polarização, cálculos SEP, move a ressonância de ao redor de 4,2 eV para ao redor de 2,11 eV e a ressonância de ao redor de 3,6 eV passa para ao redor de 1,72 eV.

A comparação entre os cálculos na aproximação SEP do complexo ácido fórmico-formamida aqui apresentados e, os cálculos de Bettega para o ácido fórmico [62] e para a formamida [70] traz algumas informações relevantes para o entendimento dos resultados do complexo. Ao contrário dos dímeros de ácido fórmico e de formamida, as ressonâncias do complexo estão ambas localizadas em energias menores que as respectivas energias das ressonâncias dos monômeros. A ressonância π^* da formamida (2,5 eV), é a estrutura que dará origem a ressonância π^* do complexo localizada ao redor de 2,11 eV. Já a ressonância π^* do ácido fórmico (1,9 eV) é a origem da ressonância π^* do complexo que está localizada ao redor de 1,72 eV.

Para entender as diferenças entre os resultados obtidos para os dímeros e para o complexo ácido fórmico-formamida, no que diz respeito às posições das ressonâncias com relação às ressonâncias dos monômeros, foram realizados cálculos de estrutura eletrônica utilizando o programa GAMESS [95]. Foram obtidos os MVOs na descrição de Hartree-Fock utilizando o conjunto de funções de base atômica aug-cc-PVDZ (*augmented correlation-consistent basis set*, do inglês) para um operador de Fock de um cátion de carga +8 para os três sistemas. Foram então analisados, em cada sistema, os dois MVOs de menor energia (a_u e b_g para os dímeros e a'' para o complexo), sendo estes orbitais os responsáveis pelas ressonâncias. MVOs equivalentes foram utilizados nos cálculos SEP como orbitais de espalhamento; os estados ressonantes podem ser vistos como formados por elétrons aprisionados nestes MVOs de caráter π^* . Os monômeros apresentam seus orbitais π^* localizados predominantemente nas ligações C–O e C=O, como já discutido em outros trabalhos [70, 102].

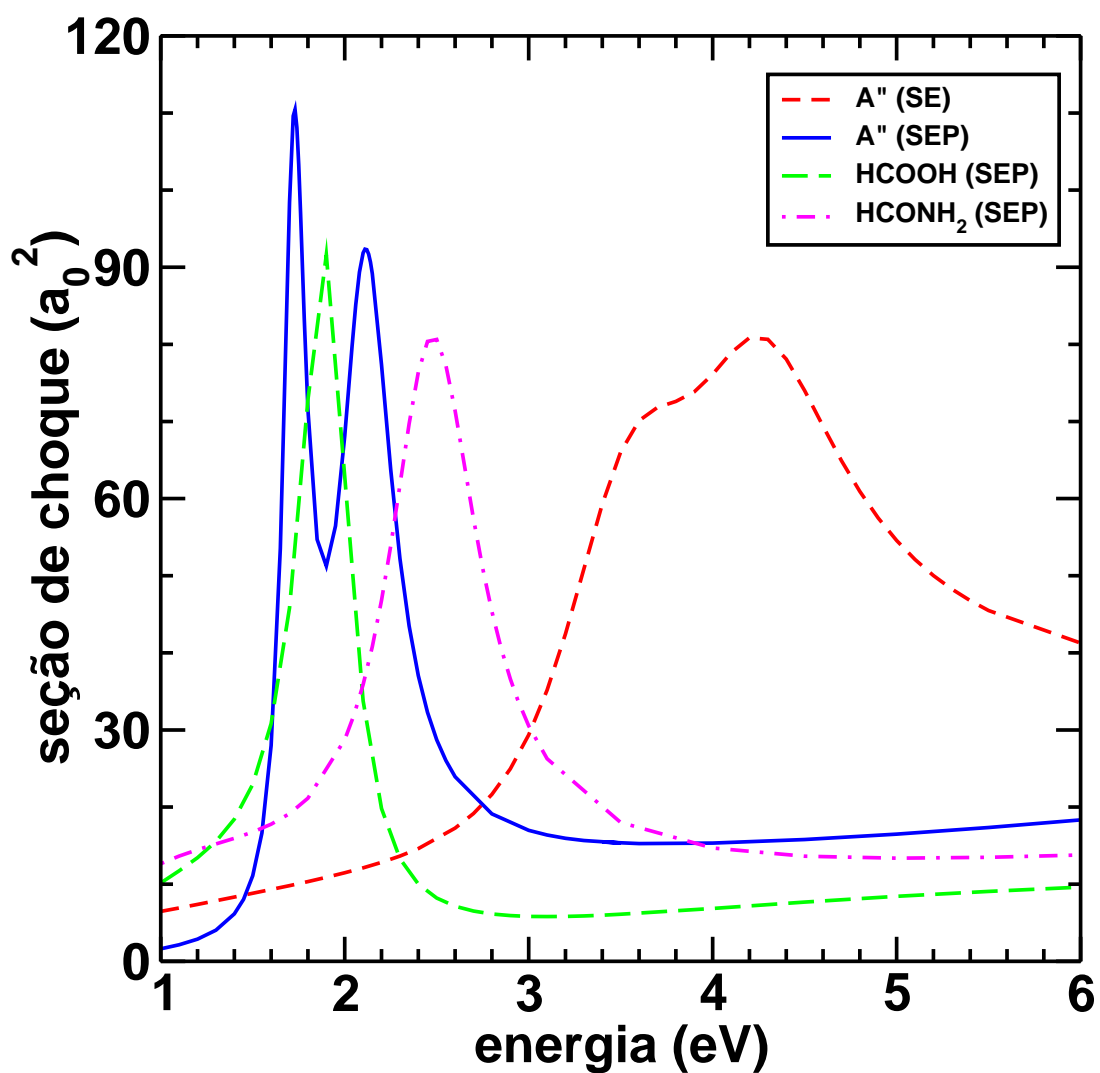


Figura 5.4: Seção de choque elástica nas aproximações SE e SEP para o espalhamento de elétrons pelo complexo ácido fórmico-formamida. Somente a simetria ressonante A'' , foi estudada. São mostrados para fins de comparação os resultados para a simetria A'' do ácido fórmico [62] e da formamida [70] na aproximação SEP. Não existem outros resultados para este complexo na literatura.

A figura 5.5, painel superior e painel do meio, mostra os dois MVOs de mais baixa energia do dímero de ácido fórmico e do dímero de formamida. Estes orbitais podem ser vistos surgindo de uma combinação simétrica (+) e uma combinação antissimétrica (-) dos orbitais localizados em cada monômero. Do ponto de vista da simetria, devido a existência de um centro de inversão, as combinações pares resultam em orbitais *ungerade* (ímpar, do alemão) do dímero (a_u) favorecendo uma interferência construtiva entre os orbitais do monômero. Já as combinações ímpares, favorecem uma interferência destrutiva, dando origem aos orbitais *gerade* (par, do alemão) do dímero (b_g). Para maiores detalhes sobre simetria consultar a referência [103]

Uma vez feita esta análise, é possível fazer uma analogia com a teoria do orbital molecular [104], sendo que os dímeros se comportam de maneira similar, na formação dos orbitais moleculares e das ressonâncias, à formação dos orbitais ligante e antiligante de uma molécula diatômica homonuclear. Desta forma, é esperado que os estados A_u e B_g dos dímeros se localizem abaixo e acima das ressonâncias π^* dos monômeros, respectivamente. Uma representação esquemática da formação dos orbitais e das ressonâncias do dímero de ácido fórmico é mostrada na figura 5.6. A mesma analogia, embora não mostrada aqui, é válida para o dímero de formamida. A existência do centro de inversão (i) para o dímeros tem um papel fundamental na formação dos orbitais dos dímeros a partir dos orbitais dos monômeros. Devido a esta operação de simetria, os orbitais responsáveis pela ressonância se delocalizam sobre todo o dímero. Isto ocorre pois para cada átomo do dímero existe um contraponto simétrico em relação a este centro e, os orbitais possuem este mesmo comportamento espacial. Para os dímeros, a simetria deve ter um papel preponderante sobre a polarização que um monômero sente devido ao outro monômero. Ainda devido à simetria dos dímeros, a carga líquida em cada monômero é nula.

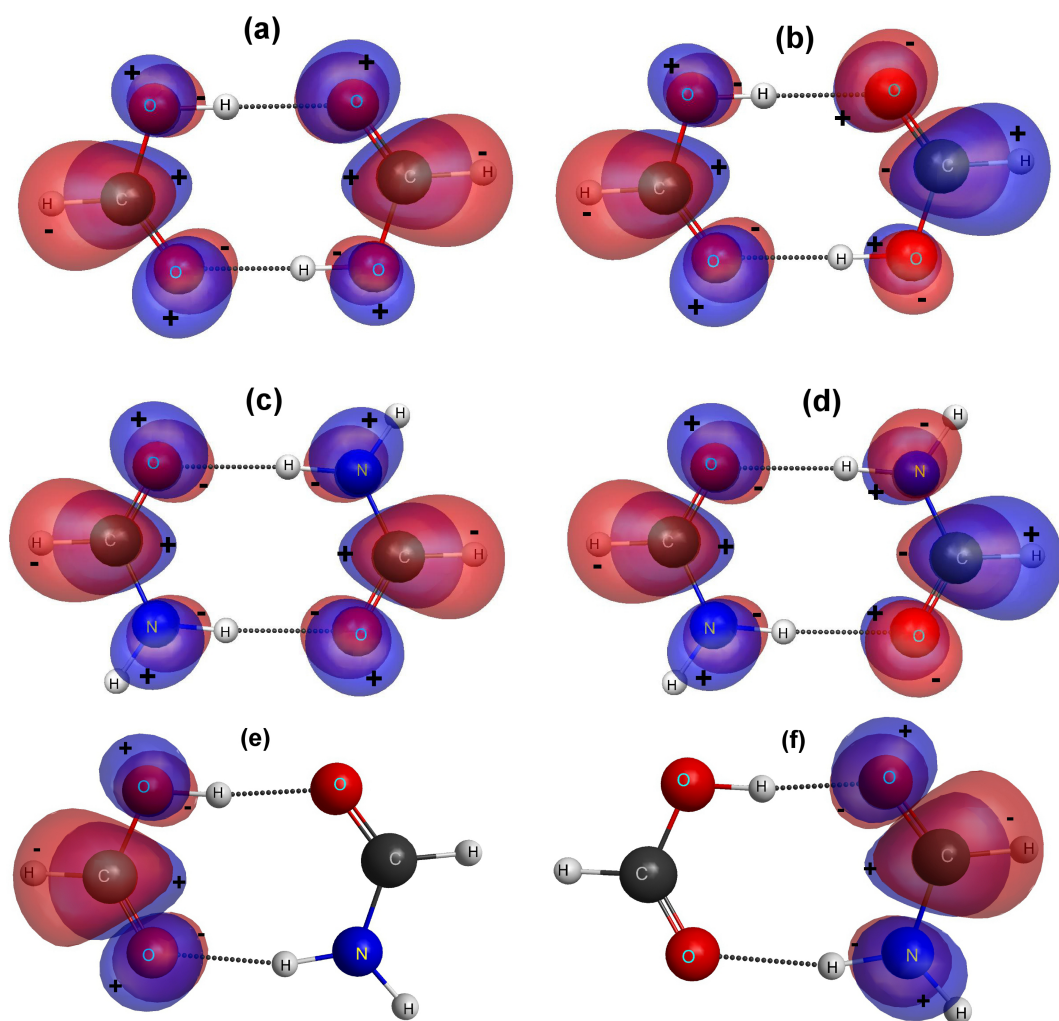


Figura 5.5: Representações do primeiro MVO e do segundo MVO do dímero de ácido fórmico (par **a** e **b**), dímero de formamida (par **c** e **d**) e complexo ácido fórmico-formamida (par **e** e **f**). No caso dos dímeros, o primeiro e o segundo MVOs são combinações lineares do LUMO de cada monômero e em ambos os casos estes orbitais se estendem por todo o dímero. No caso do complexo, o primeiro MVO está localizado na parte do ácido fórmico enquanto o segundo MVO está localizado na parte da formamida. Os orbitais **a** e **c** são a_u ; **b** e **d** são b_g ; e **e** e **f** são a'' .

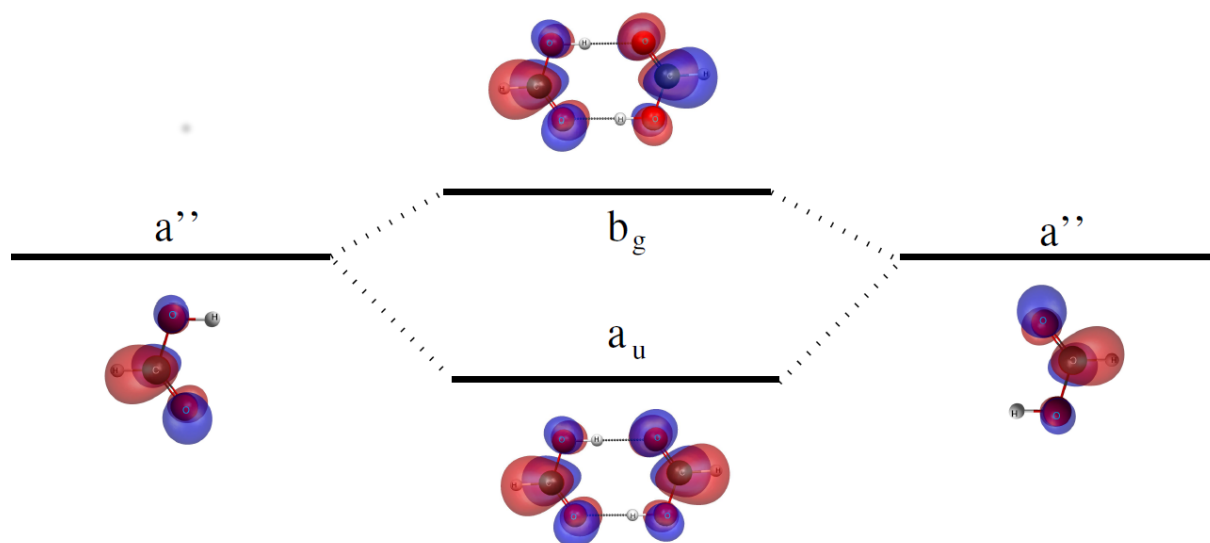


Figura 5.6: Representação esquemática da formação dos orbitais do dímero a partir dos orbitais dos monômeros. Cada monômero contribui com o orbital a'' , quando o dímero é formado, em analogia a teoria do orbital molecular, são formados os orbitais b_g com energia maior que o orbital a'' e o orbital a_u com energia menor que o orbital a'' .

Os dois MVOs de menor energia do complexo ácido fórmico-formamida são mostrados na figura 5.5, painel inferior. Manter a analogia para a formação dos orbitais ligante e antiligante de uma molécula diatômica heteronuclear levaria a seguinte conclusão: as ressonâncias π^* do complexo se localizariam em menor energia que ressonância do ácido fórmico isolado e, em maior energia que a ressonância da formamida isolada, o que não ocorre. Já os MVOs indicam que existe localização dos orbitais nos monômeros que formam o complexo, ao contrário dos dímeros onde estes orbitais se delocalizam sobre todo o sistema. Isto ocorre devido aos monômeros serem diferentes, levando a uma combinação linear dos orbitais ligante e antiligante que os mantém localizados nos monômeros e, existe um efeito de diminuição da energia de ambas as ressonâncias.

Uma representação da formação dos orbitais e das ressonâncias do complexo é mostrada na figura 5.7, onde cada monômero contribui com o orbital a'' . Porém, quando o complexo é formado, estes orbitais permanecem localizados nos respectivos monômeros formando os orbitais a'' do complexo. As energias das ressonâncias do complexo são menores que as energias das ressonâncias dos monômeros.

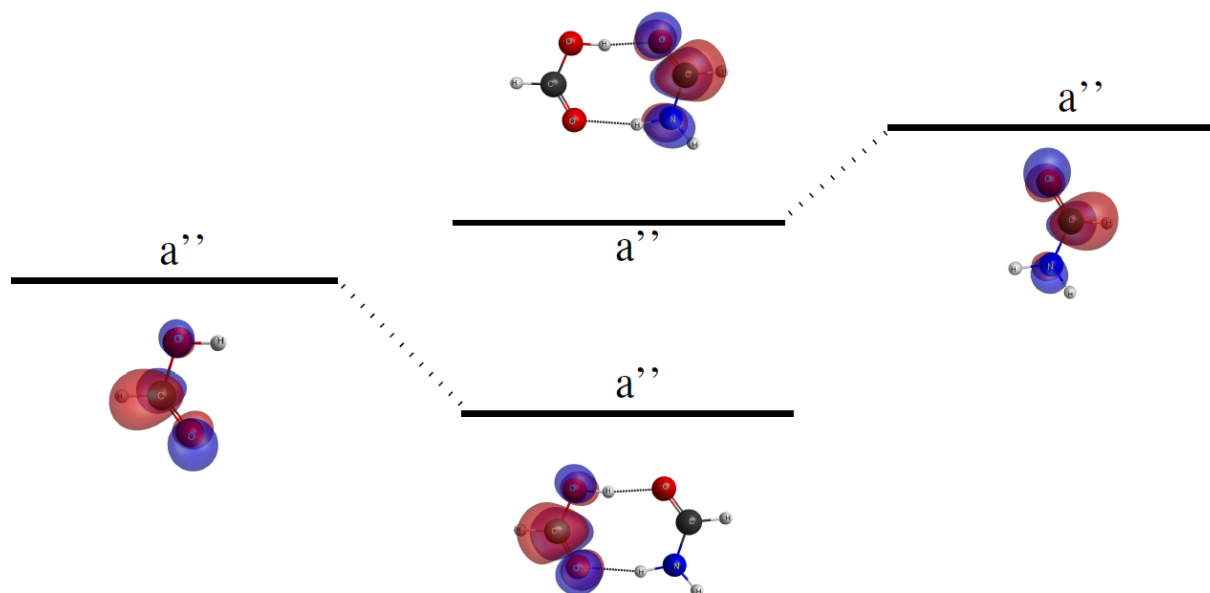


Figura 5.7: Representação esquemática da formação dos orbitais do complexo a partir dos orbitais dos monômeros. Cada monômero contribui com o orbital a'' . Quando o complexo é formado, os orbitais a'' permanecem localizados nos respectivos monômeros. Porém, os autovalores de energia dos orbitais a'' do complexo são menores que os respectivos orbitais dos monômeros.

Tabela 5.2: Polarizabilidade experimental (α_{expt}) [105], polarizabilidade calculada (α_{calc}) e polarizabilidade de interação (α_{inter}). Não existe resultado experimental para a polarizabilidade do complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$. A polarizabilidade de interação não é definida para os monômeros isolados.

Sistema	$\alpha_{expt} (a_0^3)$	$\alpha_{calc} (a_0^3)$	$\alpha_{inter} (a_0^3)$
HCOOH	22,40	22,78	
HCONH ₂	27,53	28,17	
HCOOH \cdots HCONH ₂		51,05	0,102

Seguindo algumas idéias desenvolvidas no estudo do espalhamento de elétrons pelo complexo formaldeído-água e ácido fórmico-água, resolveu-se analisar a polarizabilidade de interação do complexo ácido fórmico-formamida. Os cálculos foram realizados conforme descritos no Apêndice I. Obteve-se um bom acordo quantitativo entre os valores calculados e os valores experimentais existentes na literatura [105] para a polarizabilidade do ácido fórmico e da formamida, como mostrado na tabela 5.2. Não existem dados experimentais da polarizabilidade do complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$. O valor obtido para α_{inter} é muito menor que os valores obtidos para os complexos dos capítulos 3 e 4, representando apenas 0,2% da polarizabilidade do complexo. Apesar de ser um valor pequeno, qualitativamente é possível argumentar que a polarização que cada molécula do complexo sente devido a presença da outra molécula deve contribuir para a estabilização de ambas as ressonâncias do complexo.

Com o intuito de melhorar o entendimento dos resultados dos cálculos de espalhamento de elétrons pelo complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$, foram analisadas as cargas líquidas nos monômeros que formam o complexo. Os cálculos foram realizados como descrito no Apêndice I e, os resultados para a carga líquida em cada parte do complexo são mostrados na tabela 5.3. Considerando as bases 3-21G e 6-31G (1d), a molécula HCOOH fica negativamente carregada enquanto que a molécula HCONH₂ fica positivamente carregada. A eletronegatividade do átomo de oxigênio é maior que a do átomo de nitrogênio, como existem dois átomos de oxigênio no ácido fórmico, esta molécula deve ser mais ele-

tronegativa, justificando o valor negativo da carga líquida nesta molécula.

Surge, porém um problema quando se tenta aplicar estes resultados para explicar os resultados dos cálculos de espalhamento. Segundo a carga líquida na molécula HCONH_2 , que é positiva, deveria ocorrer a estabilização da ressonância π^* do complexo que tem a sua origem na ressonância da formamida (ressonância em maior energia). Seguindo o mesmo raciocínio, a ressonância π^* do complexo que tem por origem a ressonância do ácido fórmico deveria sofrer uma desestabilização devido a carga líquida negativa neste monômero do complexo, fato que vai contra os resultados obtidos nos cálculos de espalhamento.

Um resumo das posições dos picos das ressonâncias tanto para os dímeros quanto para os monômeros é mostrada na tabela 5.4. Desta forma, se mostra necessária a realização de cálculos de espalhamento para a obtenção de seções de choque e para a caracterização das ressonâncias que nelas existem. Utilizando apenas cálculos de estrutura eletrônica não é possível antever os resultados oriundos de cálculos de espalhamento.

Tabela 5.3: Carga líquida (em unidades de $\times 10^{-2} e$) nas moléculas HCOOH e HCONH_2 do complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$ obtidas para cálculos com diversos conjuntos de funções de base atômica.

Base	q_{HCOOH}	q_{HCONH_2}
3-21G	-3,231	+3,231
6-31G (1d)	-2,344	+2,344
DZV	-3,200	+3,200
aug-cc-PVDZ	+1,057	-1,057
aug-cc-PVTZ	-8,629	+8,629

Tabela 5.4: Posições calculadas E_r^{SEP} para o pico da(s) ressonância(s) do ácido fórmico (AF), formamida (F), dímero de ácido fórmico (DAF), dímero de formamida (DF) e complexo ácido fórmico-formamida (CAFF). São indicadas as respectivas simetrias.

	AF	DAF	F	DF	CAFF
E_r^{SEP} (eV)	1,9 (A'')	1,62 (A_u)	2,5 (A'')	2,21 (A_u)	1,72 (A'')
		1,96 (B_g)		2,98 (B_g)	2,11 (A'')

5.4 Conclusões

Foram calculadas seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons pelos dímeros de ácido fórmico, de formamida e pelo complexo ácido fórmico-formamida. Somente as simetrias ressonantes foram estudadas. Cada sistema possui duas ressonâncias π^* , oriundas dos monômeros que formam os dímeros e o complexo. O dímero de ácido fórmico possui uma ressonância na simetria A_u ao redor de 1,62 eV (1,40 eV experimental) e outra ressonância na simetria B_g ao redor de 1,93 eV (1,96 eV experimental). O dímero de formamida possui suas ressonâncias nas simetrias A_u e B_g , nas energias de 2,21 eV e 2,9 eV, respectivamente. No complexo, as ressonâncias estão na simetria A'' , nas energias de 1,72 eV e 2,11 eV. Para os dímeros, as ressonâncias pertencem as simetrias A_u e B_g e surgem da combinação linear dos estados π^* do ácido fórmico e da formamida.

No caso do complexo ácido fórmico-formamida, as ressonâncias estão localizadas em energias mais baixas que as ressonâncias dos monômeros ácido fórmico e formamida. Isso sugere que as ressonâncias cujos orbitais não delocalizam sobre o sistema ligado por ligações de hidrogênio ficam em energias menores que as energias das ressonâncias dos monômeros. Até o momento, o enfoque dos cálculos de espalhamento de elétrons por moléculas de relevância biológica tem sido moléculas isoladas. Entretanto, estes resultados mostram que o ambiente (no sentido de entorno), afeta substancialmente a posição das ressonâncias π^* . Estes resultados foram publicados na referência [73].

Embasado nestes resultados, espera-se que, para as bases do DNA quando ligadas, ocorra uma estabilização das ressonâncias quando comparadas com resultados para as bases isoladas. Justifica-se esta proposição com o fato de que, como no complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$, as bases do DNA que se ligam são diferentes, por exemplo, o par guanina-citosina. Desta forma, processos de DEA que ocorrem no DNA e são mediados por ressonâncias podem ser influenciados por alterações nos valores de energia em que estas ressonâncias ocorrem. O simples fato de se tratar uma base isolada ou um par ligado deve causar alterações significativas nos resultados observados.

Capítulo 6

Conclusão

Foram calculadas seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia pelo complexo formaldeído-água ($\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$), complexo ácido fórmico-água, com uma e duas moléculas de água ($\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$, com $n=1, 2$), dímero de ácido fórmico ($\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$), dímero de formamida ($\text{HCONH}_2 \cdots \text{HCONH}_2$) e complexo ácido fórmico-formamida ($\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$). Os sistemas formaldeído-água e ácido fórmico-água introduzem a ideia de investigar a influência de efeitos de micro-solvatação em cálculos de espalhamento de elétrons. Já os dímeros de ácido fórmico e formamida junto com o complexo ácido fórmico-formamida correspondem a sistemas mais próximos de uma fase condensada. A estrutura eletrônica destes sistemas foi descrita pelo método de Hartree-Fock. Os cálculos de espalhamento de elétrons foram realizados nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização, utilizando método Schwinger multicanal com pseudopotenciais.

Para o complexo $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$, verificou-se que a ressonância π^* ao redor de 1 eV da molécula de formaldeído isolada move-se para ao redor de 0,4 eV devido a presença de uma molécula de água ligada via ligação de hidrogênio. Cálculos de estrutura eletrônica permitiram verificar que o orbital responsável pela ressonância encontra-se localizado na molécula CH_2O . O efeito da molécula de água na posição da ressonância do formaldeído

foi atribuído à polarização causada pela água no formaldeído, resultando em um aumento da polarizabilidade do complexo e também a carga líquida positiva na molécula CH_2O . Este trabalho é o primeiro a introduzir a ideia de microssolvatação em um cálculo de espalhamento de elétrons. Os resultados obtidos foram publicados na **Physical Review A**, v. 80, art. 062710, 2009.

Foram calculadas seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons pelos complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$, com $n=1, 2$. Para o caso $n=1$ foram realizados cálculos para seis estruturas geométricas diferentes, sendo três formadas com o rotâmero *trans* do ácido fórmico, e três com o rotâmero *cis*. Para estas estruturas, verificou-se a ocorrência de uma estabilização da ressonância π^* do ácido fórmico, localizada ao redor de 1,9 eV na molécula isolada, passando para ao redor de 1,3 eV nos complexos. Esta estabilização é associada a polarização causada pela água no ácido fórmico, além de uma contribuição da carga líquida positiva localizada na molécula de ácido fórmico que forma o complexo.

Para o caso $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_2$, foram realizados cálculos de espalhamento para seis diferentes estruturas geométricas, sendo que três foram formadas a partir do rotâmero *trans* do ácido e outras três a partir do rotâmero *cis*. Para estes sistemas, verificou-se que a presença de duas moléculas pode levar tanto a estabilização da ressonância quanto a sua desestabilização, dependendo da função desempenhada pelas moléculas de água na ligação de hidrogênio. Quando ambas as moléculas de água são doadoras da ligação de hidrogênio, a molécula de ácido fórmico que forma o complexo apresenta uma carga líquida positiva, tornando estes complexos mais atrativos para o elétron incidente e, junto com a influência da polarização devido à água, ocorre a estabilização da ressonância. Quando uma molécula de água é doadora da ligação de hidrogênio e a outra é aceitadora, existe uma carga líquida negativa na molécula de ácido fórmico que forma o complexo, tornando assim o complexo menos atrativo para o elétron incidente e, conseqüentemente, desestabilizando a ressonância. Neste caso, a contribuição da distribuição de carga que desestabiliza a ressonância π^* deve dominar sobre os efeitos de polarização que tendem estabilizar tal estado. Um artigo com os resultados para os complexos $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$,

com $n=1, 2$ se encontra em fase de preparação.

Para o dímero $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$ foram encontradas duas ressonâncias π^* ao redor de 1,62 eV (1,40 eV valor experimental) na simetria A_u e, outra ressonância na simetria B_g ao redor de 1,93 eV (1,96 eV valor experimental). O dímero de formamida possui duas ressonâncias π^* nas mesmas simetrias que o dímero de ácido fórmico, as quais se encontram em energias ao redor de 2,21 eV e 2,9 eV, respectivamente. No complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$, as ressonâncias estão na simetria A'' em energias ao redor de 1,72 eV e 2,11 eV. Para os dímeros, as ressonâncias pertencem as simetrias A_u e B_g e surgem da combinação linear dos estados π^* do ácido fórmico e da formamida. Já no caso do complexo ácido fórmico-formamida, as ressonâncias pertencem à simetria A'' , estando localizadas em energias mais baixas que as ressonâncias dos monômeros de ácido fórmico e formamida. Isso sugere que as ressonâncias que não delocalizam sobre o sistema ligado por ligações de hidrogênio ficam em energias menores que as energias das ressonâncias dos monômeros. Estes resultados foram publicados na **Physical Review A**, v. 84, art. 062714, 2011.

Para o complexo $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$, os cálculos aqui apresentados consistem no primeiro sistema microssolvatado para o qual foram realizados cálculos de espalhamento. O ácido fórmico é um sistema já bastante estudado; mas os cálculos de espalhamento aqui apresentados para o ácido fórmico ligado a uma ou a duas moléculas de água representam uma tentativa de evoluir a descrição e o entendimento dos efeitos da presença de moléculas de água em ressonâncias π^* . Para o dímero de ácido fórmico, os cálculos ajudaram a melhor entender os resultados experimentais existentes, com os quais foi obtido acordo quantitativo. A formação das ressonâncias dos dímeros e do complexo a partir das ressonâncias dos monômeros foi explicada através de um modelo similar a teoria do orbital molecular. Para os dímeros, as ressonâncias dos monômeros se combinam de forma que uma fique em energia superior e outra em energia inferior a energia da ressonância do monômero. Já para o complexo, ambas as ressonâncias se deslocam para menores valores de energia, quando comparadas com as energias das ressonâncias dos monômeros. No caso do dímero de formamida e do complexo ácido fórmico-formamida, não existem ou-

tros resultados teóricos ou experimentais para fins de comparação, tornando inéditos os resultados apresentados nesta tese.

Os cálculos de estrutura eletrônica auxiliam na interpretação dos resultados obtidos em cálculos de espalhamento. Propriedades como a polarizabilidade e a carga líquida se mostraram de grande valia; porém, estas não são suficientes para antecipar os resultados dos cálculos de espalhamento. Em particular, surge o problema de quantificar adequadamente a contribuição da polarizabilidade e da carga líquida nos resultados dos cálculos de espalhamento. Tal quantificação não existe na literatura de espalhamento, o que existe é apenas a descrição qualitativa dos efeitos esperados; a polarização sempre tende a estabilizar uma ressonância e o rearranjo de cargas pode levar tanto a estabilização quanto a desestabilização. Assim sendo, é preciso realizar os cálculos de espalhamento para obter as seções de choque e descrever as ressonâncias que nelas existem.

Deste conjunto de sistemas, pode-se destacar a sua relevância biológica no fato de apresentarem semelhanças com precursores biológicos no sentido de possuírem o mesmo tipo de ligações químicas, além do mesmo tipo de ressonâncias para o espalhamento de elétrons. Elétrons de baixa energia, que são produtos secundários da radiação ionizante, são capturados localmente em partes do DNA e ocorre a formação da ressonância. Existe uma probabilidade de que após o aprisionamento e formação da ressonância se inicie um processo de DEA, o qual pode levar à quebra de simples fita e dupla fita da cadeia de DNA. Portanto, fatos que podem alterar a energia na qual uma ressonância ocorre tomam um importante papel no entendimento destes processos.

Algumas tendências são esperadas a partir dos resultados desta tese: a presença de moléculas de água que devem existir adsorvidas no DNA deve alterar as posições em energia das ressonâncias obtidas em fase gasosa, podendo deslocá-las para menores energias, fazendo com que elétrons de ainda menor energia sejam capturados e iniciem o processo de DEA; caso as moléculas de água se liguem à alguma parte ressonante do DNA como aceitadoras da ligação de hidrogênio, podem causar a desestabilização da ressonância, fazendo com que apenas elétrons de maior energia sejam capturados, excluindo da captura uma certa faixa de energia; as ressonâncias das bases do DNA devem se encontrar

em valores menores de energia, com relação aos valores obtidos para as bases isoladas, quando estas se encontram ligadas aos pares, o que é inferido a partir dos resultados para o complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$. De forma geral, o objetivo desta tese foi avaliar qual é a influência que o entorno ou meio pode ter em ressonâncias do espalhamento de elétrons, e tentar fazer uma conexão destas informações com situações que envolvam o DNA e seus constituintes, especialmente as bases desta cadeia.

Em trabalhos futuros, há interesse em realizar cálculos de espalhamento de elétrons por sistemas formados por uma molécula que possua uma ressonância e um número maior do que duas moléculas de água ligadas por ligações de hidrogênio. Com o intuito de dar continuidade ao que já foi realizado nesta tese pretende-se realizar cálculos para os sistemas $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_3$ e $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_4$. Assim, será possível observar as alterações na posição em energia das ressonâncias a medida que se acrescentam moléculas de água. Também é interessante estudar um complexo formado por moléculas de água e uma molécula que possua duas ressonâncias do tipo π^* ; neste caso há interesse em verificar como cada uma das ressonâncias é afetada pela presença de moléculas de água. Outro aspecto é analisar como a microsolvatação influencia as ressonâncias do tipo σ^* nos cálculos de espalhamento. É necessário, para estas duas últimas abordagens, escolher um sistema e obter as estruturas dos complexos com moléculas de água.

Bibliografia

- [1] LIEBERMAN, M. A. e LICHTENBERG, A. J. **Principles of Plasma Discharge and Materials Processing**. 1^a ed. New York: John Wiley and Sons, 1994.
- [2] HUO, W. M. e KIM, Y-K. Electron collision cross-section data for plasma modeling. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 27, p. 1225, 1999.
- [3] CHRISTOPHOROU, L. G. e OLTHOFF, J. K. Electron interactions with plasma processing gases: present status and future needs. **Applied Surface Science**, v. 192, p. 309, 2002.
- [4] WINSTEAD, C. e MCKOY, V. Electron-molecule collisions in low-temperature plasmas: The role of theory. **Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 43, p. 111, 2000.
- [5] STARIKOVSKAIA, S. M. Plasma assisted ignition and combustion. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, p. 265, 2006.
- [6] BOUDAÏFFA, B.; CLOUTIER, P.; HUNTING, D.; HUELS, M. A. e SANCHE, L. Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy. **Science**, v. 287, p. 1658, 2000.
- [7] HANEL, G.; GSTIR, B. DENIFL, S; SCHEIER, P.; PROBST, M.; FARIZON, B.; ILLENBERG, E. e MÄRK, T. D. Electron Attachment to Uracil: Effective Destruction at Subexcitation Energies. **Physical Review Letters**, v. 90, art. 188104, 2003.

- [8] PTASINSKA, S.; CINGEL, M.; MATEJCIK, S.; SCHEIER, P. e MÄRK, T. D. Electron attachment to the DNA bases thymine and cytosine . **Chemical Physics Letters**, v. 337, p. 74, 2003
- [9] SCHEER, A. M.; AFLATOONI, K.; GALLUP, G. A. e BURROW, P. D. Bond Breaking and Temporary Anion States in Uracil and Halouracils: Implications for the DNA Bases. **Physical Review Letters**, v. 92, art. 068102, 2004.
- [10] ABDOUL-CARIME, H.; GOHLKE, S. e ILLENBERG, E. Site-Specific Dissociation of DNA Bases by Slow Electrons at Early Stages of Irradiation. **Physical Review Letters**, v. 92, art. 168103, 2004.
- [11] SANCHE, L. Low energy electron-driven damage in biomolecules. **The European Physical Journal D**, v. 35, p. 367, 2005.
- [12] MARTIN, F.; BURROW, P. D.; CAI, Z.; COUTIER, P.; HUNTING, D. e SANCHE, L. DNA Strand Breaks Induced by 0-4 eV Electrons: The Role of Shape Resonances. **Physical Review Letters**, v. 93, art. 068101, 2004.
- [13] GALLUP, G. A.; BURROW, P. D. e FABRIKANT, I. I. Electron-induced bond breaking at low energies in HCOOH and glycine: The role of very short-lived σ^* anion states. **Physical Review A**, v. 79, art. 042701, 2009.
 RESCIGNO, T. N.; TREVISAN, C. S. e OREL, A. E. Comment on “Electron-induced bond breaking at low energies in HCOOH and glycine: The role of very short-lived σ^* anion states”. **Physical Review A**, v. 80, art. 046701, 2009.
 GALLUP, G. A.; BURROW, P. D. e FABRIKANT, I. I. Reply to “Comment on ‘Electron-induced bond breaking at low energies in HCOOH and glycine: The role of very short-lived σ^* anion states’”. **Physical Review A**, v. 80, art. 046702, 2009.
- [14] RESCIGNO, T. N.; TREVISAN, C. S. e OREL, A. E. Dynamics of Low-Energy Electron Attachment to Formic Acid. **Physical Review Letters**, v. 96, art. 213201, 2006.

- [15] ALLAN, M. Study of resonances in formic acid by means of vibrational excitation by slow electrons. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 39, p. 2939, 2006.
- [16] SCHEER, A. M.; MOZEJKO, P.; GALLUP, G. A. e BURROW, P. D. Total dissociative electron attachment cross sections of selected amino acids. **Journal of Chemical Physics**, v. 126, art. 174301, 2007.
- [17] SIMONS, J. How do low-energy (0.1-2 eV) electrons cause DNA-strand breaks? **Accounts of Chemical Research**, v. 39, p. 772, 2006.
- [18] BERDYS, J.; ANUSIEWICZ, I.; SKURSKI, P. e SIMONS, J. Damage to model DNA fragments from very low-energy (< 1 eV) electrons. **Journal of American Chemical Society**, v. 126, p. 6441, 2004.
- [19] BARRIOS, R.; SKURSKI, P. e SIMONS, J. Mechanism for damage to DNA by low-energy electrons. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 106, p. 7991, 2002.
- [20] BERDYS, J.; ANUSIEWICZ, I.; SKURSKI, P. e SIMONS, J. Theoretical study of damage to DNA by 0.2-1.5 eV electrons attached to cytosine. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, p. 2999, 2004.
- [21] ANUSIEWICZ, I.; SOBCZYK, M.; BERDYS-KOCHANSKA, J.; SKURSKI, P. e SIMONS, J. A Theoretical model for indirect dissociative electron attachment. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, p. 484, 2005.
- [22] ANUSIEWICZ, I.; BERDYS, J.; SOBCZYK, M.; SKURSKI, P. e SIMONS, J. Effects of base π -stacking on damage to DNA by low-energy electrons. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, p. 11381, 2004.
- [23] BERDYS, J.; SKURSKI, P. e SIMONS, J. Damage to model DNA fragments by 0.25-1.0 eV electrons attached to a thymine π^* orbital. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 5800, 2004.

- [24] ANUSIEWICZ, I.; BERDYS-KOCHANSKA, J. e SIMONS, J. Electron attachment step in electron capture dissociation (ECD) and electron transfer dissociation (ETD). **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, p. 5801, 2005.
- [25] TONZANI, S. e GREENE, C. H. Low-energy scattering from DNA and RNA bases: Shape resonances and radiation damage. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, art. 04523, 2006.
- [26] TONZANI, S. e GREENE, C. H. Radiation damage to DNA: Electron scattering from the backbone ubunits. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, art. 094504, 2006.
- [27] CARON, L.; SANCHE, L.; TONZANI, S. e GREENE, C. H. Low-energy scattering from DNA including structural water base-pair irregularities. **Physical Review A**, v. 80, art. 012705, 2009.
- [28] MCKOY, V. e WINSTEAD, C. Electron collisions with biomolecules. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 115, art. 012020, 2008.
- [29] MCKOY, V. e WINSTEAD, C. Interactions of Slow Electrons with Biomolecules **Journal of Physics: Conference Series**, v. 88, art. 012072, 2007.
- [30] WINSTEAD, C.; MCKOY, V. e SANCHEZ, S. d'A. Interaction of Low-Energy Electrons with the Pyrimidine Bases and Nucleosides of DNA. **The Journal of Chemical Physics**, v. 127, art. 085105, 2007.
- [31] WINSTEAD, C. e MCKOY, V. Low-Energy Electron Scattering by Pyrazine. **Physical Review A**, v. 76, art. 012712, 2007.
- [32] PALIHAWADANA, P.; SULLIVAN, J. S.; BRUNGER, M.; WINSTEAD, C.; MCKOY, V.; GARCIA, G.; BLANCO, F. e BUCKMAN, S. Low Energy Elastic Electron Interactions with Pyrimidine. **Physical Review A**, v. 84, art. 062702, 2011.
- [33] AFLATOONI, K.; GALLUP, G. A. e BURROW, P.D. Electron Attachment energies of the DNA bases. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, p. 6205, 1998.

- [34] BURROW, P.D.; GALLUP, G. A. e MODELLI, A. Are there π^* shape resonances in electron scattering from phosphate groups? **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, p. 4106, 2008.
- [35] AFLATOONI, K.; SCHEER, A. M. e BURROW, P. D. Total Dissociative Electron Attachment Cross Sections for Molecular Constituents of DNA. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, art. 054301, 2006.
- [36] BURROW, P. D. e GALLUP, G. A. Remote Bond Breaking by Interacting Temporary Anion States. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, art. 154309, 2006.
- [37] BURROW, P. D.; GALLUP, G. A.; SCHEER, A. M.; DENIFL, S.; PTASINSKA, S.; MAERK, T. e SCHEIER, P. Vibrational Feshbach Resonances in Uracil and Thymine. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, art. 124310, 2006.
- [38] CAPRASECCA, S.; GORFINKEL, J. D.; BOUCHIHA, D. e CARON, L. Multiple scattering approach to elastic electron collisions with molecular clusters. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 42, art. 095205, 2009.
- [39] CARON, L.; BOUCHIHA, D.; GORFINKEL, J. D. e SANCHE, L. Adapting gas-phase electron scattering *R*-matrix calculations to a condensed-matter environment. **Physical Review A**, v. 76, art. 032716, 2007.
- [40] FABRIKANT, I. I.; CAPRASECCA, S.; GALLUP, G. A. e GORFINKEL, J. D. Electron attachment to molecules in a cluster environment. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, art. 184301, 2012.
- [41] SANCHE, L. Role of secondary low energy electrons in radiobiology and chemoradiation therapy of cancer. **Chemical Physics Letters**, v. 474, p. 1, 2009.
- [42] DE OLIVEIRA, E. M.; LIMA, M. A. P.; BETTEGA, M. H. F.; SANCHEZ, S. D'A; DA COSTA, R. F.; VARELLA, M. T. DO N. Low-energy electron collisions with pyrrole. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, art. 204301, 2010.
- [43] <http://www.pearsoned.com/> acessado em 27 de junho de 2012.

- [44] BETTEGA, M. H. F. Tese de Doutorado: Espalhamento de Elétrons por Moléculas através de Pseudopotenciais *Local Density*, Universidade Estadual de Campinas, 1993.
- [45] JOACHAIN, C. J. **Quantum Collision Theory**. 1.ed. Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1975.
- [46] SZABO, A. e OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory**. 1.ed. Mineola: Dover Publications, 1996.
- [47] VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A. e CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- [48] ROOTHAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Review of Modern Physics**, v. 23, p. 69, 1951.
- [49] BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R. e SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. **Physical Review B**, v. 26, p. 4199, 1982.
- [50] TAKATSUKA, K. e MCKOY, V. Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. **Physical Review A**, v. 24, p. 2473, 2011.
- [51] TAKATSUKA, K. e MCKOY, V. Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. **Physical Review A** v. 30, p. 1734, 1984.
- [52] LIMA, M. A. P.; BRESCANSIN, A. J. R.; WINSTEAD, C. e MCKOY, V. Applications of the Schwinger multichannel method to electron-molecule collisions. **Physical Review A** v. 41, p. 327, 1990.
- [53] BETTEGA, M. H. F.; FERREIRA, L. G. e LIMA, M. A. P. Transferability of local-density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. **Physical Review A**, v. 47, p. 1111, 1993.

- [54] SCHWINGER, J. A Variational Principle for Scattering Problems. **Physical Review**, v. 72, p.742, 1947.
- [55] RESCIGNO, T. N; McCURDY, C. W. e SCHNEIDER, B. I. Accurate ab initio treatment of low-energy electron collisions with polyatomic molecules: Resonant electron-formaldehyde scattering. **Physical Review Letters**, v. 63, art. 248, 1989.
- [56] KAUR, S. e BALUJA, K. L. Electron-impact study of formaldehyde using the R-matrix method. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 38, p. 3917, 2005.
- [57] COUTINHO, K. e CANUTO, S. Solvent effects in emission spectroscopy: A Monte Carlo quantum mechanics study of the $n \leftarrow \pi^*$ shift of formaldehyde in water. **Journal of Chemical Physics**, v. 113, p. 9132, 2000.
- [58] FREITAS, T. C.; LIMA, M. A. P.; CANUTO, S. e BETTEGA, M. H. F. Electron collisions with the CH₂O-H₂O complex. **Physical Review A**, v. 80, art. 062710, 2009.
- [59] GIANTURCO, F. A. e LUCHESE, R. R. Nanoscopic models for radiobiological damage: metastable precursors of dissociative electron attachment to formic acid. **New Journal of Physics**, v. 6, art. 66, 2004.
- [60] GIANTURCO, F. A. e LUCHESE, R. R. Electron scattering by formic acid in the gas phase: comparing measured and computed angular distributions. **European Physical Journal D**, v. 39, p.399, 2006.
- [61] TREVISAN, C. S.; OREL, A. E. e RESCIGNO, T. N. Low-energy electron scattering by formic acid. **Physical Review A**, v. 74, art. 042716, 2006.
- [62] BETTEGA, M. H. F. Low-energy electron collisions with formic acid. **Physical Review A**, v. 74, art. 054701, 2006.
- [63] PELC, A.; SAILER, W.; SCHEIER, P.; MANSON, N. J.; ILLENBERG, E.; MÄRK, T. D. Electron attachment to simple organic acids. **Vacuum**, v. 70, p.429, 2003.

- [64] PELC, A.; SAILER, W.; SCHEIER, P. e MÄRK, T. D. Generation of $(M-H)^-$ ions by dissociative electron attachment to simple organic acids M. **Vacuum**, v. 78, p.631, 2005.
- [65] ALLAN, M. Electron Collisions with Formic Acid Monomer and Dimer. **Physical Review Letters**, v. 98, art. 123201, 2007.
- [66] VIZCAINO, V.; JELISAVCIC, M.; SULLIVAN, J. P. e BUCKMAN, S. J. Elastic electron scattering from formic acid ($HCOOH$): absolute differential cross-sections. **New Journal of Physics**, v. 8, art. 85, 2006.
- [67] MOROKUMA, K. Why do molecules interact? The origin of electron donor-acceptor complexes, hydrogen bonding, and proton affinity. **Accounts of Chemical Research**, v. 10, p. 294, 1977.
- [68] SEYDOU, M.; MODELLI, A; LUCAS, B.; KONATE, K; DESFRANÇOIS, C. e SCHERMANN, J. P. Electron attachment to strongly polar clusters - Formamide molecule and clusters. **European Physics Journal D**, v. 35, p. 199, 2005.
- [69] GOUMANST, T. P. M.; GIANTURCO, F. A.; SEBASTINELLI, F.; BACCARELLI, I. e RIVAIL, J. L. Dissociative Electron Attachment to Formamide: Direct and Indirect Pathways from Resonant Intermediates. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 5, p. 219, 2009.
- [70] BETTEGA, M. H. F. Collisions of low-energy electrons with formamide. **Physical Review A**, v. 81, art. 062717, 2010.
- [71] T. HAMANN, T.; EDTBAUER, A.; FERREIRA DA SILVA, F.; DENIFL, S.; SCHEIER, P. e SWIEDEREK, P. Dissociative electron attachment to gas-phase formamide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 12305, 2011.
- [72] GIANTURCO, F. A.; LUCHESE, R. R.; LANGER, J.; MARTIN, I.; STANO, M.; KARWASZ, G. e ILLENBERG, E. Modelling electron induced processes in conden-

- sed formic acid: resonant states of $(\text{HCOOH})_2$ at low energies. **The European Physical Journal D**, v. 35, p. 417, 2005.
- [73] FREITAS, T. C.; SANCHEZ, S. d'A.; VARELLA, M. T. do N. e BETTEGA, M. H. F. Electron collisions with hydrogen-bonded complexes. **Physical Review A**, v. 84, art. 062714, 2011.
- [74] LIPPMANN, B. A. e SCHWINGER, J. Variational Principles for Scattering Processes I. **Physical Review** 79, 1950, p.469.
- [75] SCHULZ, G. J. Resonances in electron impact on diatomic molecules. **Reviews of Modern Physics** 45, 1973, p.423.
- [76] STALEY, S. W. e STRNAD, J. T. Calculation of the Energies of π^* Negative Ions States by the Use of Koopmans' Theorem. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 116, 1994.
- [77] VARELLA, M. T. do N. O Método Multicanal de Schwinger Aplicado ao Espalhamento de Elétrons I: Aspectos Formais. **Revista Physicæ**, v. 1, p. 45, 2000.
- [78] GELTMAN, S. **Topics in Atomic Collision Theory**. 1.ed. New York: Academic Press, 1969.
- [79] LIMA, M. A. P.; BRESCANSIN, L.M.; DA SILVA, A. J. R.; WINSTEAD, C. e MCKOY, V. Applications of the Schwinger multichannel method to electron-molecule collisions. **Physical Review A**, v. 41, p. 327, 1990.
- [80] PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; FLANNERY, B. P. e VETTERLING, W. T. **Numerical Recipes**. 1.ed Cambridge: Cambridge University Press, 1988.
- [81] HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. e CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 43, p. 1494, 1979.
- [82] BETTEGA, M. H. F.; NATALENSE, A. P. P.; LIMA, M. A. P. e FERREIRA, L. G. Note on the Generation of Gaussian Bases for Pseudopotential Calculations. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 60, p. 821, 1993.

- [83] BAUSCHLICHER, C. W. The construction of modified virtual orbitals (MVO's) which are suited for configuration interaction calculations. **Journal of Chemical Physics**, v. 72, p. 880, 1980
- [84] HUNT, W. J. e GODDARD III, W. A. Excited States of H₂O using improved virtual orbitals. **Chemical Physics Letters**, v. 3, p. 414, 1969.
- [85] LIMA, M. A. P.; GIBSON, T. L.; TAKATSUKA, K. e MCKOY, V. Multichannel Schwinger variational cross sections for electron-impact excitation of the $b^3\Sigma_u^+$ state in H₂. **Physical Review A**, v. 30, p. 1741, 1984.
- [86] SAKURAI, J. J. **Modern Quantum Mechanics**. 2.ed. Boston: Addison-Wesley Publishing Company, 1995.
- [87] BODE, B. M. e GORDON, M. S. MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS. **Journal of Molecular Graphics and Modeling**, v. 16, p. 133, 1998.
- [88] DUNNING Jr., T. H. Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. I. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, p. 2823, 1970.
- [89] NELSON JR.; R. D.; LIDE, D. R.; MARYOTT, A. A. **Selected Values of electric dipole moments for molecules in the gas phase**. NSRDS-NBS10, 1967.
- [90] FREITAS, T. C. e BETTEGA, M. H. F. Scattering of low-energy electrons by C₂H₄O. **Physical Review A**, v. 79, art. 042714, 2009.
- [91] KHAKOO, M. A.; SILVA, H.; MUSE, J.; LOPES, M. C. A.; WINSTEAD, C. e MCKOY, V. Electron scattering from H₂O: Elastic scattering. **Physical Review A**, v. 78, art. 052710, 2008.
- [92] RESCIGNO, T. N.; MCCURDY, C. W. e SCHNEIDER, B. I. Accurate ab initio treatment of low-energy electron collisions with polyatomic molecules: Resonant electron-formaldehyde scattering. **Physical Review Letters**, v. 63, p. 248, 1989.

- [93] KAUR, S. e BALUJA, K. L. Electron-impact study of formaldehyde using the R-matrix method. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 38, p. 3917, 2005.
- [94] DA COSTA, R. F.; BETTEGA, M. H. F.; LIMA, M. A. P.; LOPES, M. C. A.; HARGREAVES, L. R.; SERNA, G. e KHAKOO, M. A. Electronic excitation of gas-phase furan molecules by electron impact. **Physical Review A**, v. 85, art. 062706, 2012.
- [95] SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSESKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S. J.; WINDUS, T. L.; DUPUIS M. e MONTGOMERY, J. A. GAMESS: General Atomic and Molecular Eletronic Structures Systems. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, p. 1347, 1993.
- [96] MAROULIS, G. Static hyperpolarizability of the water dimer and the interaction hyperpolarizability of two water molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, p. 1813, 2000.
- [97] OLNEY, T. N.; CANN, N. M.; COOPER, G. e BRION, C. E. Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules. **Chemical Physics**, v. 223, p. 59, 1997.
- [98] FILETI, E. E.; RIVELINO, R. e CANUTO, S. Rayleigh light scattering of hydrogen bonded clusters investigated by means of ab initio calculations. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 36, p. 399, 2003.
- [99] TOMASI, J.; MENNUCCI, B. e CAMMI, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. **Chemical Review** 105, 2005, p. 2999.
- [100] VARELLA, M. T. do N. Polarizable continuum approach to solvated transient anions. Resumo do *XXVII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions*, 27 de julho a 2 de agosto de 2011, Belfast, Irlanda do Norte, Reino Unido.

- [101] COUTINHO, K. Comunicação pessoal por correio eletrônico em: 18 de julho de 2012.
- [102] FREITAS, T. C.; VARELLA, M. T. do N.; DA COSTA, R. F.; LIMA, M. A. P. e BETTEGA, M. H. F. Low-energy electron collisions with acetic acid. **Physical Review A**, v. 79, art. 022706, 2009.
- [103] FAZZIO, A. e WATARI, K. **Introdução à Teoria de Grupos**. 1.ed. Santa Maria: Editora UFSM, 1998
- [104] LEVINE, I. **Physical Chemistry**. 5.ed. New York: McGraw-Hill Inc., 2001.
- [105] DORY, M; DELHALLE, J.; FRIPIAT, J. G. e ANDRE, J.-M. Equilibrium Geometry and Electrical Polarizability of Formic Acid, Formamide and Their Cyclic Hydrogen-Bonded Pairs. **International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Biology Symposium**, v. 14, p. 85, 1987.
- [106] BOHR, N. **Sobre a constituição de átomos e moléculas**. 3.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1963.
- [107] MARTINS, J. B. **A história do átomo: de Demócrito aos quarks**. 1.ed. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna, 2001.
- [108] BOYS, S. F. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. **Proceedings of Royal Society A**, v. 200, p. 542, 1950.
- [109] BOYS, S. F. The integral formulae for the variational solution of the molecular many-electron wave equation in terms of Gaussian functions with direct electronic correlation. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 258, p. 402, 1960.
- [110] KOOPMANS, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. **Physica**, v. 1, p. 104, 1934.
- [111] MULLIKEN, R. S. Electronic analysis on LCAO-MO molecular wave functions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 23, p. 1833, 1955.

- [112] HEHRE, W. J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P. v. R.; POPE, J. A. **Ab Initio Molecular Orbital Theory**. 1^a ed. New York: John Wiley and Sons 1986.
- [113] JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2^a ed. West Sussex: John Wiley and Sons 2007.
- [114] VARELLA, M. T. do N. Tese de Doutorado: Densidade de Probabilidade de Aniquilação e Outras Aplicações do Método Multicanal de Schwinger ao Espalhamento de Pósitrons e Elétrons, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

Apêndice I

Introdução

Em cálculos de espalhamento de elétrons por moléculas, o primeiro passo consiste na descrição do alvo. Neste caso, trata-se de uma molécula constituída por M núcleos e N elétrons. Para as moléculas e complexos estudados nesta tese, os correspondentes estados fundamentais são sistemas de camada fechada, sendo portanto singletos.

A função de onda do estado eletrônico fundamental da molécula é obtida através do método de Hartree-Fock [46, 47, 48]. Este pode ser encarado como uma extensão das idéias de Niels Bohr [106, 107], uma vez que existe um orbital para cada elétron e a composição anti-simétrica destes, através de um determinante de Slater [46, 47], forma a função de onda total do sistema de N elétrons.

A aproximação de Born-Oppenheimer [46, 47] é usada na descrição da estrutura eletrônica da molécula. Esta baseia-se no fato de que os núcleos atômicos são mais massivos que os elétrons. Portanto, possuem tempos característicos para seus movimentos que são muito maiores que o tempo característico do movimento eletrônico. Assim, os elétrons estão sujeitos à interação com uma configuração nuclear estática, e os núcleos a uma distribuição eletrônica média. Consequentemente, é possível fazer uma separação em variáveis eletrônicas e variáveis nucleares do problema. Nesta aproximação, o problema da estrutura eletrônica da molécula dependerá somente de forma paramétrica das coordenadas nucleares.

Unidades Atômicas

Em todo este trabalho serão usadas unidades atômicas [46], salvo em casos onde estiver explícito o contrário. Algumas unidades atômicas e seus correspondentes valores no SI (abreviatura de *Système International d'Unités*, do francês) são mostradas na tabela 6.1. Em unidades atômicas tem-se

$$\hbar = e = m_e = 1,$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , e é o módulo da carga do elétron, m_e é a massa do elétron.

Neste sistema de unidades, usa-se o raio de Bohr (a_0) como unidade de comprimento, e o raio de Bohr ao quadrado (a_0^2) como unidade de seção de choque integral. Eventualmente utiliza-se o angstrom como unidade de comprimento (\AA) e o angstrom ao quadrado (\AA^2) como unidade de seção de choque integral. A relação entre raio de Bohr e angstrom é $1 a_0 = 0,5291 \text{\AA}$. Para o momento de dipolo elétrico permanente utiliza-se o debye (D), tal que a relação com a unidade atômica equivalente é $1 ea_0 = 2,541746 \text{ D}$. Para a energia do elétron incidente utiliza-se o elétron-volt (eV), cuja relação com o hartree é $1 E_h = 27,2 \text{ eV}$.

O Método de Hartree-Fock

Na aproximação de Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano eletrônico [46, 47] é dado por

$$H_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (6.1)$$

Tabela 6.1: Principais unidades atômicas utilizadas neste trabalho e seus respectivos fatores de conversão para o SI.

Grandeza	Fator	Valor no SI
Comprimento	a_0	$5,2918 \times 10^{-11} \text{ m}$
Massa	m_e	$9,1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Carga	e	$1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
Energia	E_h	$4,3598 \times 10^{-18} \text{ J}$
Dipolo Elétrico	ea_0	$8,4784 \times 10^{-30} \text{ Cm}$

sendo o termo $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$ o operador energia cinética do i -ésimo elétron, $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$ o termo de energia potencial de interação entre o i -ésimo elétron e o A -ésimo próton e o termo $\frac{1}{r_{ij}}$ o termo de energia potencial de interação entre o i -ésimo e o j -ésimo elétrons. Para a realização do método variacional, é preciso minimizar a energia eletrônica

$$E = \langle \tilde{\Phi} | H_e | \tilde{\Phi} \rangle, \quad (6.2)$$

sujeitando-a ao vínculo de que a função de onda tentativa permaneça normalizada

$$\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle - 1 = 0, \quad (6.3)$$

de forma que o funcional a ser minimizado é

$$\mathcal{L} = \langle \tilde{\Phi} | H_e | \tilde{\Phi} \rangle - E(\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle - 1). \quad (6.4)$$

Sendo $|\tilde{\Phi}\rangle$ construído como um determinante de Slater a partir dos orbitais moleculares (OM) φ_i , que são escritos como combinações lineares dos orbitais atômicos (OA) conhecidos ϕ_μ :

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_\mu. \quad (6.5)$$

O caso de interesse desta tese é descrever o estado fundamental das moléculas e complexos em questão, para tanto o funcional fica escrito como:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle, \quad (6.6)$$

com o vínculo de que os φ_i permaneçam ortonormais, $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$.

Desta forma, o método de Hartree-Fock [48] transforma, através da expansão dos orbitais moleculares em termos de orbitais atômicos, um conjunto de N equações integro-diferenciais não lineares em um problema matricial [46, 47, 48].

Cada um destes orbitais atômicos do conjunto ϕ_μ é escrito como uma função gaussiana-cartesiana ou uma combinação linear de funções gaussianas-cartesianas, que são reais e dadas pela seguinte expressão

$$\lambda_{lmn}^{(\alpha)} = N_{lmn}(x - x_0)^l(y - y_0)^m(z - z_0)^n e^{-\alpha|\vec{r} - \vec{r}_0|^2}, \quad (6.7)$$

onde \vec{r} a variável espacial, \vec{r}_0 a posição onde a função está centrada, N_{lmn} é um fator de normalização, $\{l, m, n\}$ são os expoentes da parte cartesiana e α é o expoente da parte gaussiana. O uso deste tipo específico de função permite que as integrais associadas aos operadores de uma partícula, Coulomb e troca, sejam realizadas de forma analítica, como mostrado por Boys [108, 109].

Dado o fato de que estas funções não são ortogonais, pode-se definir o elemento da matriz de *overlap*, a qual traz a informação associada a quanto um orbital μ se estende dentro de um orbital ν , dado por:

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1). \quad (6.8)$$

A expansão dos orbitais moleculares em termos de orbitais atômicos transforma o conjunto de N equações integro-diferenciais não lineares de Hartree-Fock em uma equação matricial, chamada equação de Hartree-Fock-Roothaan, eq. (6.9). Este procedimento foi introduzido por Roothaan [48], resultando em:

$$\sum_{\nu=1}^k F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (6.9)$$

onde $i = 1, 2, \dots, k$, $C_{\nu i}$ é uma matriz quadrada de ordem k dos coeficientes de expansão, ε_i é a energia associada ao orbital i , $S_{\mu\nu}$ a matriz de overlap, e $F_{\mu\nu}$ é a matriz de Fock dada por

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{nucl} + G_{\mu\nu}, \quad (6.10)$$

com $H_{\mu\nu}^{nucl}$ sendo o hamiltoniano do núcleo, o qual consiste na soma da integral de energia cinética com a integral de atração nuclear, e $G_{\mu\nu}$ é o operador de dois elétrons da matriz de Fock. A expressão para o hamiltoniano do núcleo é

$$H_{\mu\nu}^{nucl} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl}, \quad (6.11)$$

onde os termos de energia cinética $T_{\mu\nu}$ e energia potencial $V_{\mu\nu}^{nucl}$, para o sistema de camada fechada (a parte de *spin* já foi somada [46]), são dados respectivamente por:

$$T_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu(\vec{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(\vec{r}_1), \quad (6.12)$$

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu(\vec{r}_1) \left[\sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_A|} \right] \phi_\nu(\vec{r}_1). \quad (6.13)$$

O operador de dois elétrons $G_{\mu\nu}$ é dado por:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)], \quad (6.14)$$

onde é introduzida a matriz da densidade de carga

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} C_{\lambda i} C_{\sigma i}, \quad (6.15)$$

e a notação $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ corresponde a:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_\lambda(2) \phi_\sigma(2). \quad (6.16)$$

Construída desta forma, a matriz de Fock é hermitiana, sendo composta de uma parte fixa para um conjunto funções de base atômica, a de um elétron ($H_{\mu\nu}^{nucl}$), e outra parte que depende da matriz densidade ($P_{\lambda\sigma}$) e das integrais de dois elétrons.

Como a matriz de Fock depende dos $C_{\mu i}$'s [47], ela só é conhecida quando os φ_i 's forem determinados. Assim, a solução da eq. (6.9) é feita de forma autoconsistente. Partindo de um conjunto inicial de $C_{\mu i}$'s, a eq. (6.9) é resolvida, constrói-se uma nova matriz de Fock e repete-se o processo até que seja obtida uma autoconsistência entre o valor de entrada e o valor de saída, usando um critério de convergência, para alguma quantidade como a matriz de população ou a energia.

Orbitais Virtuais Modificados e Orbitais Virtuais Melhorados

Para a inclusão dos efeitos de polarização nos cálculos de espalhamento, é feita a expansão da função de onda de espalhamento em termos de configurações que são excitações virtuais simples do alvo do tipo buraco-partícula antisimetrizadas com um orbital de uma partícula, eq. (2.108). Porém, os orbitais virtuais (VO, *Virtual Orbital* do inglês) gerados no cálculo Hartree-Fock não representam a melhor escolha, uma vez que é possível obter funções de onda mais compactas, em termos de números de configurações, utilizando outros tipos de orbitais que aceleram a convergência dos resultados.

Uma possibilidade é o uso dos orbitais virtuais modificados [83] (MVOs, *Modified Virtual Orbitals*, do inglês), os quais consistem em orbitais obtidos para o campo de um cátion de carga $+2n$, onde foram retirados n orbitais duplamente ocupados de forma a manter o sistema com a camada fechada. O critério para retirar estes orbitais é energético, e visa excluir os orbitais duplamente ocupados de maior energia. Por serem gerados para o campo de um cátion, os MVOs encontram-se localizados na molécula ou sistema para o qual foram gerados. Valores típicos de carga utilizados para gerar os MVOs são $+2$, $+4$, $+6$, etc.

É possível derivar outro tipo de orbital a partir do teorema de Koopmans [110]: “A energia para remover um elétron de uma molécula de camada fechada é o negativo da energia do orbital cujo elétron será removido. A energia para adicionar um elétron a uma molécula de camada fechada é igual à energia do orbital onde será adicionado o elétron.” Os orbitais virtuais melhorados [84] (IVOs, *Improved Virtual Orbitals*, do inglês) consistem em orbitais obtidos para o campo de $(N - 1)$ elétrons, sendo N o número de elétrons da molécula.

Seja um orbital ocupado i com autovalor ϵ_i , o negativo de seu autovalor é a diferença entre a energia do sistema de $(N - 1)$ elétrons $E_i^{(N-1)}$, onde foi retirado um elétron do orbital i , e a energia do sistema de N elétrons E_0^N , tal que este valor corresponde

a energia de ionização para aquele elétron. A expressão para a energia de ionização é

$$-\epsilon_i = E_i^{(N-1)} - E_0^N. \quad (6.17)$$

Seja um orbital desocupado r com autovalor ϵ_r , o negativo de seu autovalor é a diferença entre a energia do sistema de N elétrons E_0^N e a energia do sistema de $(N+1)$ elétrons $E_r^{(N+1)}$, onde foi adicionado um elétron no orbital r , tal que este valor corresponde à afinidade eletrônica para aquele orbital. A expressão para a afinidade eletrônica é

$$-\epsilon_r = E_0^N - E_r^{(N+1)}. \quad (6.18)$$

O critério de escolha que define em qual orbital será feito o buraco é baseado na energia dos orbitais ocupados. Retira-se o elétron do orbital duplamente ocupado que possui a maior energia. É possível realizar acoplamento de spin sigleto e tripleto na construção dos IVOs. Nos cálculos de espalhamento, ao se utilizar os IVOs, adiciona-se um elétron ao sistema de $(N-1)$ elétrons, de forma que a energia necessária para adicionar este elétron é um valor próximo para a energia de excitação. Assim, os IVO's representam uma boa aproximação para a descrição de estados excitados.

Polarizabilidade de Interação

A polarizabilidade de interação (α_{inter}) foi introduzida por Maroulis [96] para computar a polarização mútua entre as partes que formam um sistema complexo. Esta quantidade é definida como sendo a diferença entre a polarizabilidade do complexo e as polarizabilidades das partes que formam o complexo. A polarizabilidade de interação foi utilizada por Fileti *et al.* [98] no estudo de complexos com água.

Fazendo a analogia com o espalhamento por um potencial, para um cálculo SEP, este seria da forma

$$V = V_{estático} + V_{troca} + V_{polarização}. \quad (6.19)$$

O aumento da polarizabilidade do sistema deve causar um aumento na intensidade do termo $V_{\text{polarização}}$, o qual é atrativo, fazendo com que a estabilização de uma ressonância seja favorecida. Para o espalhamento por um poço de potencial, isso equivale a tornar o poço mais profundo.

Para os complexos estudados nesta tese, são utilizadas as seguintes relações para a polarizabilidade de interação:

- Complexo $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$

$$\alpha_{\text{inter}} = \alpha(\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}) - \alpha(\text{CH}_2\text{O}) - \alpha(\text{H}_2\text{O})$$

.

- Complexo $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$, com $n=1, 2$

$$\alpha_{\text{inter}} = \alpha(\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n) - \alpha(\text{HCOOH}) - n\alpha(\text{H}_2\text{O})$$

.

- Complexo $\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2$

$$\alpha_{\text{inter}} = \alpha(\text{HCOOH} \cdots \text{HCONH}_2) - \alpha(\text{HCOOH}) - \alpha(\text{HCONH}_2)$$

.

Os cálculos da polarizabilidades dos complexos e dos monômeros são realizados na aproximação de Hartree-Fock com teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) usando o conjunto de funções de base aug-cc-PVDZ com o programa GA-MESS [95].

Carga Líquida

A análise populacional de Mulliken [46, 111] é uma das formas de determinar qual é a carga líquida associada a um determinado átomo. Em um cálculo Hartree-Fock para um sistema de N elétrons, onde $S_{\mu\nu}$ é a matriz de *overlap* dos orbitais atômicos

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1),$$

e a matriz de densidade $P_{\lambda\sigma}$ é

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} C_{\lambda i} C_{\sigma i},$$

a carga líquida de um átomo com carga nuclear Z_A é dada por

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PS})_{\mu\mu}.$$

A análise populacional de Mulliken é um resultado padrão do programa GAMESS. Para avaliar a carga líquida em uma molécula que forma um complexo, por exemplo, a carga líquida na molécula CH_2O do complexo $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$, soma-se as cargas de Mulliken dos átomos que formam a molécula da seguinte forma:

$$q_{\text{CH}_2\text{O}} = \sum_{A \in \text{CH}_2\text{O}} q_A. \quad (6.20)$$

Bases pequenas descrevem qualitativamente bem o sinal positivo ou negativo das cargas de Mulliken, já bases grandes podem mesmo apresentar inversão do sinal da carga [112, 113]. Para avaliar estes efeitos de sensibilidade a escolha do conjunto de funções de base atômica, foram realizados cálculos na aproximação de Hartree-Fock utilizando as seguintes bases: 3-21G, 6-31G (1d), DZV, aug-cc-PVDZ e aug-cc-PVTZ. Como o objetivo é avaliar principalmente o sinal da carga líquida localizada na parte ressonante dos complexos, o sinal considerado será o obtido a partir de cálculos com as bases 3-21G e 6-31G (1d).

No caso dos complexos, os orbitais que aprisionam o elétron e formam a ressonância estão localizados nas moléculas CH_2O , HCOOH e HCONH_2 , sendo interessante

saber a carga líquida nelas. De acordo com a Lei de Gauss, o potencial estático do alvo sentido pelo elétron incidente, de forma geral, deve ser atrativo [114]. Isso pode ser entendido devido as cargas nucleares serem pontuais e a distribuição eletrônica se alastrar por uma grande região do espaço. Como o LUMO, responsável pela ressonância é localizado na molécula, uma superfície gaussiana que também esteja localizada nas proximidades da molécula vai englobar uma carga que é positiva, tornando assim o potencial atrativo para o elétron. Existindo cargas na parte ressonante, se a carga líquida for positiva, o potencial sobre o elétron do contínuo tende a ser mais atrativo favorecendo a estabilização da ressonância; no caso da carga líquida ser negativa, o potencial será menos atrativo favorecendo a desestabilização da ressonância. A carga líquida afeta o termo $V_{\text{estático}}$ da eq. (6.19); no caso do espalhamento por um poço de potencial, a carga líquida positiva o torna o poço mais profundo e a carga líquida negativa torna o poço mais raso.

Produção Científica

Aqui estão listados os artigos publicados no decorrer da tese:

- FREITAS, T. C.; LIMA, M. A. P.; CANUTO, S.; BETTEGA, M. H. F. Electron collisions with the CH₂O-H₂O complex. **Physical Review A**, v. 80, art. 062710, 2009.
DOI: 10.1103/PhysRevA.80.062710.
- FREITAS, T. C.; SANCHEZ, S. d'A.; VARELLA, M. T. do N.; BETTEGA, M. H. F. Electron collisions with hydrogen-bonded complexes. **Physical Review A**, v. 84, art. 062714, 2011.
DOI: 10.1103/PhysRevA.84.062714